ENDEAVOUR

Revista trimestral designada a registrar el progreso
de las ciencias al servicio de la humanidad

VOLUMEN IV JULIO 1945 NUMERO 15

La ciencia y la reconstrucción

El período de reconstrucción que ahora se inicia ha de presentar necesariamente innúmeros problemas de grave dificultad, en cuya solución la ciencia ha de representar papel preponderante. No nos es necesario tratar aquí de las más evidentes aportaciones materiales, tales como la provisión y distribución de la energía, el estímulo de la producción de materias alimenticias y la explotación de las riquezas naturales; y sin embargo, cuando pueda hacerse pública la información referente a los avances científicos realizados durante la guerra, aparecerá evidente que el dominio humano sobre la Naturaleza ha alcanzado hoy nivel tal que pueden llevarse a cabo procesos que lindan con lo milagroso.

Y es evidente que tal poder sobre la materia animada e inanimada ha de facilitar de manera inconmensurable la tarea de reconstrucción; pero lo que ya no parece ser tan admitido y reconocido por todos es que la aplicación de la ciencia en tan vastísima escala requiere proporcionalmente un enorme número de trabajadores científicos. Las naciones en guerra han mantenido durante ésta un equilibrio variable entre el número de hombres requerido por las fuerzas militares y por los servicios de producción, pero es un hecho incontestable que el personal al servicio de la ciencia representa hoy un número ridículo en relación con la formidable tarea a que debe hacerse frente. Por ello, al estudiar la parte que la ciencia deba tener en la reconstrucción, el problema del recrutamiento y preparación de su personal debe necesariamente ser objeto de cuidadosa consideración.

En la situación presente es necesario tener en cuenta tres puntos. El primero es que, debido a la guerra, numerosos jóvenes, de uno y otro sexo, que en condiciones normales habrían completado ya un curso en ciencia pura o aplicada, o en cierta profesión técnica, deben todavía comenzar su preparación en dichas materias. El segundo punto es que, durante los últimos seis años, la distribución de los estudiantes entre las diversas ramas particulares de las ciencias ha sido rigurosamente « dirigida », según las necesidades de orden militar. Con el resultado de que numerosos químicos y biólogos en potencia se han metamorfoseado en físicos, y de ello ha de resultar cierta escasez en número entre los dedicados a la Química y la Biología, hasta que nuevos estudiantes hayan cursado en las Universidades y Escuelas. En tercer lugar es importante recordar que numerosos científicos de edad avanzada que han pospuesto su jubilación a fin de continuar sirviendo a su país acabarán por retirarse al concluir las hostilidades.

Todos estos factores, que se refieren no sólo a la Gran Bretaña sino al conjunto de las Naciones aliadas, requieren seria atención; la reconstrucción ha de ser necesariamente un proceso lento, y a fin de poderse llevar a cabo con la mayor rapidez y eficacia posibles es necesario preparar los planes bien de antemano.

Es indudable que en la provisión de un número adecuado de científicos, el número de maestros disponibles es uno de los factores esenciales. Existen ya múltiples pretensiones de prioridad para la desmovilización, y una vez sonado el último disparo quedarán todavía innúmeras tareas de carácter semi-militar para las que se requiera el esfuerzo del trabajador científico; pero es también evidente que el temprano licenciamiento de los profesores de ciencias que hoy se hallan al servicio del Gobierno, en funciones militares o no, ha de producir a la larga resultados de muchísima mayor importancia que la desmovilización de un número igual de cualquiera otra categoría.

Factor complementario al personal es el material, ya que la ciencia no puede por menos de

depender del laboratorio. Las facilidades hoy existentes no servirán para contener a los millares de nuevos reclutas que, esperemos confiadamente, se han de alistar en el ejército de la Ciencia tan pronto como lo permitan las circunstancias. No serán necesarios edificios permanentes y complicados, a lo menos durante los primeros momentos, y muy bien se podrían utilizar como laboratorios provisionales las numerosas edificaciones de carácter militar, fábricas y talleres que ya no se requieran para los fines que las crearon. Obligación del Estado es quizás asegurar que tales traslados se lleven a cabo; pero muchas veces los gobiernos no tienen plena conciencia de la importancia preponderante de la ciencia en las tareas de reconstrucción que nos aguardan, y se corre el peligro de que escuchen mejor a los que más gritan. Nos corresponde por ello a los científicos no dejar el asunto en otras manos, sino tomar las medidas que aseguren que la futura afluencia de estudiantes encuentre todas las facilidades necesarias para su adecuada preparación.

Otro caso en el que los científicos debieran quizás comenzar a ejercer cierta presión, se refiere a la abolición de la « dirección » antes mencionada. Debido al peligro mortal de la guerra hemos permitido que los jóvenes estudiantes fuesen «dirigidos» hacia ciertas tareas científicas o técnicas, escogidas por los consejeros del Gobierno. La continuación de tal alocación obligatoria una vez acabado el conflicto, representaría un desastre para la ciencia, a más de ser una negación de los principios de la Libertad en nombre de los cuales han combatido los Aliados. Nadie es capaz de preveer en qué manera ha de cambiar la relativa importancia para la sociedad de las diversas ramas de la ciencia, y será craso error de juicio limitar unas para cebar las demás. La historia de la ciencia muestra que las necesidades de la sociedad han encontrado siempre respuesta adecuada en los trabajadores científicos; la ausencia de coacción ha permitido el desarrollo de un conocimiento sin trabas, desarrollo que ha producido en el pasado resultados mucho más eficaces que los de la investigación dirigida a fines específicos.

Con la supresión de las restricciones que pesan sobre la libertad de elección de vocación, no queda absuelto el Estado de realizar las contribuciones materiales necesarias para el mantenimiento de la ciencia. De manera bien dolorosa se ha hecho evidente que la existencia misma de un estado moderno depende de la ciencia, pura y aplicada; dependencia que, lejos de disminuir, ha de aumentar en el futuro. Cualquiera que haya de ser la parte del Presupuesto dedicada al incremento de las actividades científicas, el contribuyente no puede por menos de sentir cierta satisfacción al pensar que parte de su dinero se gasta en lo que, con toda probabilidad, mejor le asegura su propio bienestar y seguridad.

Por último, si reflexionamos sobre las diversas maneras en las cuales puede la ciencia influir en la reconstrucción, nos enfrentamos de nuevo con el eterno problema, de mayor urgencia cada día, de conseguir que el hombre utilice debidamente el poder que la ciencia le ha entregado. Los científicos tienen una especial responsabilidad en esta materia, responsabilidad que no parece estar debidamente reconocida. Es necesario familiarizar al público, por medio de un tipo de propaganda más personal y concertada, no tanto con los hechos científicos, como con el espíritu y carácter de la ciencia. Mucho se está consiguiendo llevar a cabo en este sentido por medio de las universidades, las sociedades científicas y algunas firmas industriales, pero queda aún espacio para un esfuerzo mucho mayor. Nosotros creemos firmemente que en la vida científica hemos descubierto un camino para la supresión de mucho mal sobre la tierra y la inclusión de mucho bien. ¿Quiénes tienen el deber de guiar los pasos de otros por el mismo camino sino nosotros mismos?

Los trabajos y la correspondencia deberán ser enviados al director: E. J. Holmyard, c/o Imperial Chemical Industries, Nobel House, Buckingham Gate, Londres, S.W.1. Se invita a los investigadores ocupados en trabajos de carácter interesante o importante a enviar notas breves sobre los trabajos en curso y los resultados obtenidos.

La química de las superficies en relación con la biología

E. K. RIDEAL

El comportamiento de capas monomoleculares de substancias orgánicas en las interfaces de aire-agua y de aceite-agua ha atraído mucha atención en los últimos años. El profesor Rideal, que ha realizado mucho trabajo fundamental en este tema, muestra como la química de las superficies puede aclarar muchos problemas biológicos, tales como la naturaleza de las membranas celulares, las variaciones de la toxicidad de substancias parecidas y la interpretación del proceso de la coloración en vivo.

Caracteriza a la materia viviente el hecho de que la mayor parte de su volumen se halle en estado coloidal, mientras que una gran proporción de su materia y energía aparece presente en forma de dispersiones, y aún en otras formas todavía más organizadas, tales como películas, membranas, fibras y capilares. Parecería justificado por lo tanto que considerásemos el estado de la materia en las superficies de separación como característico de las condiciones durante las cuales opera un equilibrio o una cinemática químicos en los sistemas biológicos organizados. Dicho punto de vista se derivó primeramente de la consideración de un número de reacciones simples de una serie homóloga de reactivos químicos sobre ciertos procesos biológicos. Podemos tomar como modelo experimental de dicho tipo de reacción, el efecto de las ketonas en los procesos de narcosis, el de los alcoholes alifáticos sobre la paralización de la respiración de las células, y el poder germicida de ciertos fenoles y ácidos fenil-alquílicos.

Al estudiar Overton y H. Meyer los efectos anestésicos de las ketonas sobre el cerebro de los renacuajos obtuvieron los resultados siguientes:

Ketona	*Concentración molecular crítica para producir la narcosis*
Acetona..	0,26
Metil-etil-ketona	0,09
Dietil-ketona	0,029
Metil-propil-ketona	0,019
Metil-fenil-ketona	0,001

De semejante manera, Warburg halló que los alcoholes producían la paralización respiratoria de los huevos de los erizos de mar, y que la acción inhibitoria aumentaba rápidamente con el peso molecular de los diversos homólogos, como a continuación se señala:

Alcoholes	*Concentración molecular para la paralización de oxidación*
Metílico..	5
Etílico	1,6
Propílico	0,8
Iso-butílico	0,15
Iso-amílico	0,045
Heptílico	0,01

En un primer momento Overton avanzó la opinión de que la acción narcótica de tales drogas era debida a su solubilidad lipoide; pero Warburg y sus colaboradores pudieron demostrar que tal factor no era siempre operativo, ya que la combinación podía ser observada aun cuando los tejidos estaban libres de toda substancia lipoide. Traube fué el primero que indicó el hecho de que la actividad narcótica de los diferentes alcoholes variaba con su poder particular de debilitar la tensión superficial del agua. Dicho paralelismo aparece más marcado aún si consideramos la actividad germicida de una serie de ácidos fenil-alquílicos. En la tabla que sigue he calculado, de los datos de Daniels y Lyons, el coeficiente Rideal-Walker[1] de una serie de dichos ácidos sobre el *B. coli*, presentando al mismo tiempo su acción depresiva sobre la tensión superficial. Notamos la estrecha relación entre la actividad superficial y la acción germicida.

Pero, por lo general, el problema no es tan simple como aparece en los casos indicados. Un ejemplo servirá de ilustración: indico a continuación los datos presentados por Albert y derivados

[1] El test Rideal-Walker consiste en un método de comparación de la potencia germicida de una substancia determinada, bajo ciertas condiciones fijas, con la del fenol. Así por ejemplo, un coeficiente Rideal-Walker de 16 significa que la actividad germicida es 16 veces superior a la del fenol.

Acidos	*Tensión superficial de una solución N/500 a 27° en dinas/cm*	*Depresión de la tensión superficial*	*Coeficiente modificado R-W fenol sobre* B. coli.
Acético fenílico ..	68	4	16
Propiónico fenílico..	66	6	17
Butírico fenílico ..	62	10	18
Valérico fenílico ..	56	22	21
Capróico fenílico ..	46	26	25

de las investigaciones de Frobisher sobre la actividad germicida de ciertos resorcinoles substituídos. En el caso del *Staphylococcus aureus*, la actividad capilar y el poder germicida revelan el familiar paralelismo, pero éste no aparece en la bacteria Gram-negativa *B. typhosus*, sobre la que la máxima actividad registrada pertenece a una cadena de unos seis átomos de carbono. Se

Substancia	*Coeficiente de fenol*		*Tensión superficial de una solución de 0,01%: dinas/cm*
	Staphylococcus aureus	*B. typhosus*	
Resorcinol	0,3	0,3	76
Resorcinol 4-propílico	3,7	5,0	73
Resorcinol 4-butílico	10	22	66
Resorcinol 4-amílico	30	33	60
Resorcinol 4-hexílico	98	50	54
Resorcinol 4-heptílico	280	30	43
Resorcinol 4-nonílico	960	0	sin datos

observa en otros muchos casos en los que se han estudiado los diversos efectos fisiológicos de substancias en serie homóloga que también se obtiene un máximo de actividad cuando se añaden 4–6 átomos de carbono. Se han podido establecer así los siguientes valores para la actividad estrogénica de los derivados de estilbeno de Dodds y Lawson.

Compuesto estilbénico	*Actividad estrogénica*
4,4'-dihidróxido	1 : 150
4,4'-dihidróxido dimetílico ..	1 : 40.000
4,4'-dihidróxido etil-metílico ..	1 : 1.000.000
4,4'-dihidróxido dietílico.. ..	1 : 3.000.000
4,4'-dihidróxido dipropílico ..	1 : 100.000

Se observa un señalado descenso en la actividad al pasar del derivado dietílico al dipropílico. Evidentemente, la simple formulación de Traube no basta para explicar estos fenómenos.

Es posible obtener un más exacto conocimiento del mecanismo mediante el estudio de las propiedades y reacciones de las capas unimoleculares capilarmente activas en las superficies de contacto entre aire-agua y agua-aceite. Pudieron demostrar Sir William Hardy y el Dr I. Langmuir que las moléculas de tales interfaces aparecen orientadas de tal modo que los grupos de reacción polar (—COOH de los ácidos orgánicos) se hallan situados en la fase acuosa, mientras que los no polares o de solubilidad lipoide (una cadena de hidrocarbonos o un anillo bencénico) en la fase lipoide o hidrocarbono no acuoso. Veamos un ejemplo: si se disuelve una pequeña cantidad de un ácido graso en éter de petróleo y se dejan extenderse por la superficie del agua unas gotas de dicha solución, el éter se evaporará dejando una película del ácido. Esta película tiene en realidad la forma de una capa unimolecular, la cual tiene todas sus moléculas orientadas en relación con las demás moléculas circundantes y con el substrato; los grupos polares carboxilos están sumergidos en el agua mientras que los apéndices no polares de las cadenas de hidrocarbonos se hallan en el aire sobre la superficie del agua. Se han estudiado durante los últimos veinte años las propiedades físicas de las capas unimoleculares de multitud de substancias orgánicas, habiéndose

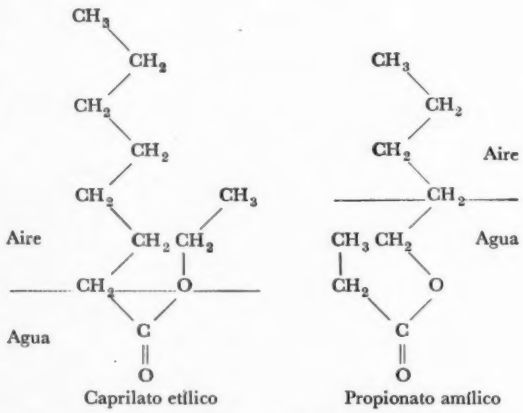


FIGURA 1 – *Orientación de moléculas de caprilato etílico y propionato amílico sobre agua.*

podido demostrar su existencia bajo formas bidimensionales sólidas, líquidas y gaseosas análogas a los sistemas tri-dimensionales de más frecuente manejo. Se han registrado procesos críticos y transiciones de primero y segundo orden, y se ha evaluado el calor latente de transformación. Se ha descubierto que estas capas pueden estar formadas no sólo de una gran variedad de polímeros, base de los modernos materiales plásticos,

sino también de proteínas. Se sabe que las largas cadenas polipéptidas se extienden horizontalmente en la interfaz, en un estado que puede denominarse homálico[1], mientras que las cadenas laterales están dispersas en las fases acuosas y lipoides respectivamente, a cada lado de la interfaz, según su carácter polar o no polar. Se obtiene así, realmente, una estructura de tres capas distintas. En la mayoría de los casos bajo estudio, se ha observado que la cohesión entre las cadenas laterales no polares y la interacción entre los sistemas centrales polipéptidos (probablemente por medio de enlaces de hidrógeno entre los eslabones —CO—NH—) es lo suficientemente fuerte para mantener juntas moléculas tan extendidas, por lo menos en sectores; con lo que en realidad resulta un *gel* bi-dimensional elástico, el prototipo de los *geles* que tan frecuentemente se dan en los sistemas biológicos.

El hecho de que las moléculas de la interfaz se encuentren sometidas a una determinada orientación nos suministra la respuesta a las observaciones de Traube. Nos parece razonable asumir que la actividad biológica depende de la cantidad de substancia adsorbida a una fase lipoide-acuosa. Ahora bien, debe existir un estrecho paralelismo entre las cantidades adsorbidas en semejantes interfaces y las adsorbidas en una interfaz de aire-agua, ya que en este caso la porción de las moléculas expuestas a la fase aire tienen naturaleza de hidrocarbonos y crean por tanto una fina capa de una substancia paralipoide. En verdad, la única diferencia entre la adsorción en interfaces hidrocarbono-agua y aire-agua estriba en que la contribución de la porción no polar de las moléculas adsorbidas a su mutua cohesión o interacción queda eliminada en la interfaz hidrocarbono-agua, a consecuencia de lo cual la película aparece más extendida o gaseosa.

Hemos podido observar que en los límites de las fases, esto es, en las superficies de las membranas, existe una capa unimolecular orientada con las porciones hidrofóbicas hacia la fase lipoide y las porciones polares hacia la acuosa. Es interesante observar los cambios producidos en las capas unimoleculares al introducir bajo ellas, en la fase acuosa, ciertas substancias; una repetición *in vitro* del acto de introducir una droga en un sistema de células vivientes. Schulman y el autor pudieron observar que al introducir soluciones, a veces extremadamente diluídas, de ciertas substancias bajo la capa unimolecular ocurría un fenómeno al que se le dió el nombre de « penetración de la película ». Las moléculas inyectadas penetraban en la película para formar otra, mezclada o compuesta, de mayor estabilidad. Una investigación más cuidadosa reveló que su composición era equimolecular.

Para que dicha penetración pueda tener lugar es preciso que la porción polar de la substancia original que formaba la película pueda ejercer cierta interacción con el grupo de cabecera de la substancia inyectada. Tal interacción es eléctrica; puede ser una interacción de ión-dipolo, o dipolo-dipolo, y en muchos casos puede describirse químicamente por medio de un enlace de hidrógeno, como en los casos de la inyección de ácidos bajo capas unimoleculares de alcoholes, o de fenol bajo una amina. Es más, mientras los ácidos de cadena corta, como el ácido pelargónico por ejemplo, solamente pueden penetrar una película de alcohol cetílico muy lentamente, los ácidos de cadena larga, como el mirístico, la penetran con gran rapidez. El compuesto resultante ácido-alcohólico es evidentemente de gran estabilidad, debido al enlace hidrogénico entre los grupos polares de cabecera, y a la alineación e interacción de los apéndices hidrocarbónicos. Y cuando comparamos los principios de este mecanismo de penetración con el concepto de Traube, vemos que no todas las substancias de capilaridad activa han de penetrar por necesidad, sino sólo aquellas, con las que es posible obtener fenómenos de interacción tanto en los grupos de cabecera como en los apéndices.

Existe otra clase de substancias que si se las inyecta bajo una capa unimolecular, no penetran en ésta, sino que se anclan a los grupos polares de cabecera formando la superficie inferior de la capa; así sucede por ejemplo con los ácidos gálico y tánico que quedan adsorbidos bajo las capas unimoleculares de aminas y proteínas de cadena larga, sin penetrar en ellas.

La facilidad de penetración puede controlarse ajustando la presión de la capa unimolecular, o sea alterando la tensión superficial o interfacial. Se puede así, por medio de una compresión ajustada, llegar a detener el proceso de penetración. Ciertas substancias biológicamente activas presentan extraordinario poder de penetración; la saponina y la digitonina en debilísimas soluciones de sólo unas millonésimas son capaces de penetrar una película de colesterol con enorme rapidez, causando un incremento de la presión superficial de unas 50 dinas por cm. Sin embargo su especificidad es muy marcada, ya que dichas substancias son incapaces de penetrar el acetato

[1] De ὁμαλος, pez que flota en la superficie.

o estearato colesterol; tampoco pueden penetrar el calciferol, en el cual la porción hidrofóbica de la molécula ha quedado alterada. La digitonina presenta mayor efectividad penetrante de las películas de diversos alcoholes que la saponina; por otra parte, los sulfatos ácidos, tal como el sulfato sódico cetílico, presentan una mayor reactividad que la de los grupos polares en la saponina y aún en la digitonina. Si se inyectan tres millonésimas de dicha substancia bajo una capa unimolecular de un alcohol, la tensión superficial de esta disminuirá en unas 60 dinas por cm en unos cuantos minutos.

La especificidad de los grupos polares para la penetración en una película de colesterol puede determinarse insertando dichos grupos a una cadena de hidrocarbonos de una longitud dada: C_{12}, por ejemplo, y examinando entonces la presión obtenida al inyectar soluciones equimoleculares bajo una película de colesterol que se mantiene en un área constante. Se obtiene así la serie siguiente:

$$-\overset{+}{N}H_3 > -SO_4' > -SO_3' >$$
$$-COO' > -\overset{+}{N}(CH_3)_3 > \text{ácido bílico.}$$

Si se inyecta sulfato sódico cetílico bajo una capa unimolecular de colesterol, se producirá la penetración de éste, formándose una capa unimolecular compuesta, siempre que la capa de colesterol se mantenga bajo cierto límite de compresión. Esta presión varía, según la concentración del sulfato sódico cetílico, de la manera siguiente:

Concentración de sulfato sódico cetílico, en grs/litro $\times 10^{-4}$	*Presión de equilibrio, en dinas/cm, para la formación compleja*
1,0	17
2,0	32
3,0	38
4,0	45
5,0	47
6,0	48

Tales compuestos tienen gran importancia en numerosas reacciones biológicas. Así por ejemplo, una débil solución de sulfato sódico cetílico produce con gran facilidad la hemólisis de los corpúsculos rojos, pero dicha facultad hemolítica queda suspendida mediante la adición de colesterol, aunque no así si se trata de acetato de colesterol o de calciferol. Por otra parte, la presencia de un alcohol de cadena larga parece incrementar la actividad hemolítica. Y así, mientras una mezcla de un sulfato de cadena recta y un alcohol producen la hemólisis de las células sanguíneas, los alcoholes de cadena larga no tienen *per se* solubilidad suficiente para producir la hemólisis en solución, pero cuando se les hace más solubles por medio de una formación compleja con los sulfatos, queda revelada su actividad. El sulfato sirve de vehículo al alcohol.

Otros resultados muy significativos se obtienen por medio de la inyección de ciertas substancias bajo capas unimoleculares de proteína. Podemos indicar como ejemplos de dichas substancias la saponina, los ácidos grasos de cadena larga, y el colesterol respectivamente. En el primer caso existe muy poca interacción. Podría sugerirse que como la saponina reacciona rápidamente con capas de alcoholes de cadena larga y con el colesterol, pero no con las capas de proteína, las propiedades líticas de la saponina dependen de su interacción con las porciones lipoides, y en especial las del colesterol, de la pared celular. Los ácidos grasos de cadena larga, saponificados, e inyectados bajo una proteína, forman una lipoproteína compleja mediante la penetración del ión del ácido graso en la capa unimolecular de la proteína. Si se añade una mayor cantidad de la substancia jabonosa (*p*H 7,2) la capa lipoproteínica queda desalojada de la superficie, ocupando su lugar otra capa unimolecular del ácido graso, y pasa, como un compuesto lipoproteínico, a la fase de pleno volumen del líquido. Este efecto aparece tanto más marcado cuanto más larga sea la cadena del ácido. Se establece de este modo un límite a la actividad biológica de una serie homóloga, debido a que la película superficial puede ser penetrada y quedar dispersa por medio de la actividad capilar de la droga que forma el compuesto de penetración, hasta que queda disuelta. Schulman y yo hallamos que este fenómeno se producía en el caso de la inyección bajo proteínas del compuesto estilbeno 4,4'-dihidróxido dipropílico.

La extensión de una mezcla formada por una proteína y colesterol resulta en la formación de una capa unimolecular que es un compuesto lipo-proteínico. Si se ejerce cierta compresión sobre la película, el colesterol sube a la parte superior mientras que la proteína desciende a la fase acuosa. Se completa esta separación bajo una presión de 21 dinas por cm., produciéndose un cambio radical en la rigidez y elasticidad de la película, la cual pasa de ser un gel espeso a un líquido; hasta que llegamos a la obtención de una película de colesterol bajo la cual se encuentra

anclada otra capa unimolecular de proteína. Al disminuir la presión, el colesterol se reintegra a la capa proteínica para volver a formar la película compuesta, que vuelve inmediatamente a gelificarse. Dicho proceso de desintegración y reintegración puede repetirse varias veces sin que el sistema se descomponga. Se ha observado también que aunque la saponina penetra en una película de colesterol, no puede hacerlo en una de proteína; y como aparece lógico, una inyección de saponina bajo una capa compuesta de colesterol y proteína apenas produce efecto alguno, ya que el colesterol queda protegido por la subcapa de proteína. Pero, a baja presión, se producirá una reacción con el compuesto lipoproteínico. Se ha podido observar que el cambio máximo en la viscosidad superficial bajo presión se obtiene con una concentración lipoide de un 20%, cantidad muy próxima al contenido lipoide de las membranas naturales.

El descubrimiento de substancias selectivas que pueden penetrar capas unimoleculares proteínicas y lipoides respectivamente nos ha permitido llegar a ciertas conclusiones acerca de la naturaleza de la superficie de diversos tipos de células biológicas. Así, los cilium del *Mytilus* parecen ser principalmente lipoides; proteínicos los de los paramoecios; y del hecho de que se produzca la hemólisis en la sangre de los mamíferos mediante la presencia de penetrantes proteínicos y de colesterol, se deduce que sus células han de tener una superficie lipo-proteínica.

Ya nos hemos referido a la función de los complejos como vehículos de un material activo potencialmente, p.e.: un sulfato de cadena larga para los alcoholes de cadena larga. En este caso, ambas substancias actúan sobre la capa unimolecular proteínica y producen su dispersión. Lo que nos servirá para señalar numerosas semejanzas biológicas; así vemos que mediante la adición de leves cantidades de jabones de cadena larga al fenol, la actividad germicida de éste aumenta señaladamente, debido a la reacción doble de los fenoles y jabones con los grupos amino de la envoltura proteínica. Un amino de cadena larga estimula considerablemente la velocidad de penetración del hexil-resorcinol en las lombrices intestinales; y la presencia de jabones aumenta también la toxicidad de la resina curare. Pero si la cantidad del vehículo es excesiva, la actividad biológica del material tóxico decrece considerablemente; dicha disminución va asociada con un principio de agregación o formación micélica del vehículo en la fase acuosa. Considérese por ejemplo la reacción del sistema jabón-fenol con las bacterias. La presencia de una ligera cantidad de jabón hace que un complejo de jabón-fenol sea adsorbido a la envoltura de la bacteria. Luego penetra el fenol, debido al hecho de que se puede enganchar tenazmente a los grupos amino presentes en la envoltura proteínica. Si se añade más jabón, las conglomeraciones de sus moléculas, llamadas « micelas », comienzan a aparecer en la fase acuosa; el fenol se disuelve en la micela, quedando así un tanto por ciento menor para la acción germicida.

En los procesos de sensibilización hallamos un aspecto algo diferente del mismo mecanismo de penetración « compleja ». Se puede, por medio de un previo tratamiento con colesterol que es adsorbido por la víctima, preparar o « sensibilizar » las bacterias para que sufran a continuación una lisis por medio de penetrantes a base de colesterol. Otra reacción del mismo tipo fué establecida por Peters y Wakelin, quienes descubrieron que el complejo ovoverdina, que contiene proteína y astacina, podía ser dividido mediante la adición de pequeñas cantidades de ácidos grasos de cadena larga, formándose una lipo-proteína con jabón, quedando desalojada la astacina. Al añadirse iones de calcio, que desplazan el jabón por medio de la formación de una sal de calcio insoluble, se invertía el proceso. Señalan también estos dos autores que es muy probable que el co-fermento de un sistema oxidásico pueda ser separado del fermento por medio de la formación de un complejo lipoproteínico.

En un estudio de ciertas substancias coaguladoras de la sangre (la heparina y las celulosas sulfatadas sintéticas) hallamos que sus actividades biológicas correspondían con su aptitud para penetrar películas de colesterol, lo que sugería que su mecanismo de acción consistía en la formación de un complejo de heparina-colesterol derivado del complejo colesterol-cefalina presente, quedando libre la cefalina. Debemos señalar de paso que el cambio de energía libre que acompaña la formación de dichos complejos de penetración es de unas 5.000 a 20.000 calorías, y que tanto las interacciones polares como las no polares contribuyen marcadamente a la estabilidad del complejo, esto es: que su especificidad parcial reside en ambas porciones de las moléculas que toman parte en la reacción.

Ya se ha mencionado anteriormente que además del grupo de substancias que reaccionan y penetran en las capas unimoleculares, y que

poseen una cierta especificidad en dichas reacciones debida en primer lugar a la existencia de la interacción específica de un grupo de cabecera, y en segundo a la alineación de las porciones hidrofóbicas, en la cual se encuentran complicadas las fuerzas de dispersión, o interacción de van der Waals, existe también otra clase en la cual solamente interactúan los grupos polares de cabecera, quedando las moléculas enganchadas en la base de la capa unimolecular, pero sin penetrar en ella. Dicha adsorción va acompañada de un cambio en el potencial de la fase limítrofe y en la rigidez o viscosidad de la película. El examen de varias de estas películas reveló cambios interesantes en sus propiedades cuando los grupos amino libres de las capas unimoleculares proteínicas establecieron una reacción con los grupos fenólicos por medio de la inyección de varios tipos de fenoles bajo dichas capas. El ácido gálico reacciona lentamente con una capa unimolecular proteínica, pero el ácido tánico, aun en soluciones muy débiles, reacciona con gran rapidez. La capa tanínica ya no presenta elasticidad y se comporta más bien como una envoltura o cutícula. Una inyección de un agente dispersador de proteína, tal como el oleato sódico, no afecta tal tipo de membrana. Es preciso suponer que el ácido tánico se empalma por más de un grupo hidroxilo al grupo amino de la proteína, enlazando así todo el sistema por medio de un contacto múltiple. Los estilbenos 4,4,'-dihidróxidos se comportan de manera semejante, pero si se aumenta la longitud de la cadena alifática se puede conseguir la dispersión de la proteína.

Se ha hallado también que ciertos colorantes, como el Verde Jano, son lentamente adsorbidos en las capas unimoleculares de proteína cuando se hallen en concentraciones débiles. Si se aumenta la concentración del colorante, la presión superficial de la capa unimolecular comienza a aumentar, y el colorante actúa entonces como un agente penetrante débil. De nuevo en este caso la acción de la película se refleja en la transición de su capacidad aglutinante a hemolizante, o, cuando menos, sensitizante.

Se supone, por lo general, que la coloración de una proteína tal como la lana, consiste sólo en la formación de una sal entre el ión ácido del colorante y el grupo básico amino de la lana. Pero el resto de la molécula del colorante, esto es la porción hidrofóbica, ocupa una parte importante en el proceso de adsorción de los iones negativos del colorante sobre las proteínas, cuando éstas tienen también cargas negativas. Y como en un *p*H determinado la carga de la proteína albumina difiere de la carga de los globulines, resulta que existe una gran medida de selectividad en el coloreado de las diversas proteínas.

Hemos tratado hasta ahora del mecanismo de adsorción sobre las capas unimoleculares y de la penetración pelicular. Dichos factores tienen importancia en el proceso de ingreso de los productos químicos en las células, esto es, en la aparente permeabilidad de las paredes celulares. Pero hay que tener también en cuenta otras consideraciones. Para explicar la aparente permeabilidad de las diferentes membranas naturales para material lipoidal o no lipoidal, se ha establecido la llamada teoría del mosaico de la estructura de la pared celular. Se ha postulado que forman dicha pared ciertas capas de material lipoide y de proteínico, y que dichas áreas se extienden en profundidad a través de la membrana. Existen así, por tanto, diversas vías de ingreso para los dos distintos tipos de penetrantes. El estudio de los datos acumulados acerca de la velocidad de permeación, revela que no nos encontramos frente a un proceso de difusión normal a través de una capa lipoide o proteínica respectivamente. Es preciso por tanto enfocar la atención en el límite entre los dos constituyentes del mosaico; Si el material penetrante es soluble en una de las fases y existe al mismo tiempo acción capilar, se acumulará en la interfaz y, como consecuencia, la acumulación superficial será muy elevada aun para una concentración total relativamente débil. Como la velocidad de difusión es proporcional al gradiente de concentración podremos anticipar que dicha velocidad de difusión y, por lo tanto, de penetración, presentará su valor máximo a lo largo de la interfaz entre los dos constituyentes del mosaico, y que las moléculas en difusión tendrán su cabecera polar en la fase no lipoidal y su apéndice hidrocarbónico en la fase lipoidal respectiva del mosaico. Dichas moléculas deben tener plena libertad de movimiento bajo el gradiente osmótico, y es esencial para tal propósito que ni las cabeceras polares ni las cadenas no polares se hallen ancladas con demasiada firmeza a grupos inmóviles en las dos porciones de la pared celular. Parecería por tanto que la función de las denominadas « ayudas » es, a lo menos en muchos casos, la de ser adsorbidas preferentemente a los grupos de posible retardación, bloqueándolos.

El hecho de que las moléculas de una interfaz aparezcan orientadas implica el que se hagan

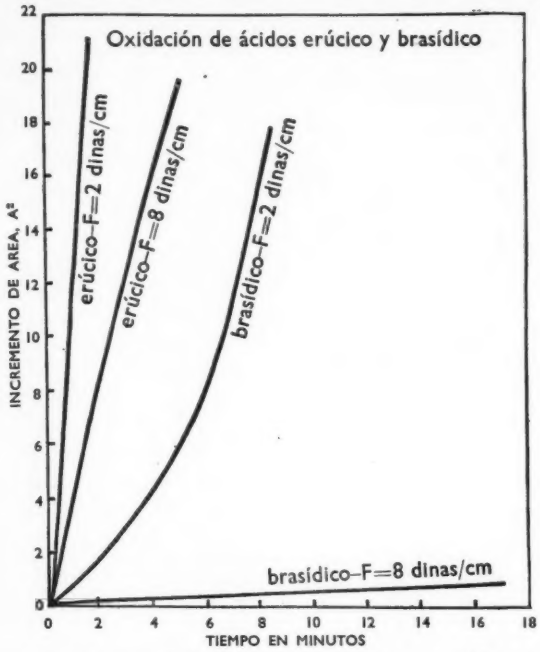


FIGURA 2 – *Oxidación de ácidos erúcico y brasídico por* $KMnO_4$ *de* 0,005% *y* H_2SO_4 *de* N/100.

evidentes ciertas particularidades cuando examinamos los procesos de reacciones químicas que tienen lugar entre dos reactivos, uno de los cuales está presente en la forma de una capa unimolecular, y el otro ocupa una de las fases en volumen. Las moléculas atacantes tienen que aproximarse para reaccionar con el grupo reactivo de la capa; si se altera la orientación de este grupo ladeando sus moléculas por medio de la expansión o compresión de la película, es posible predecir que el camino de aproximación del otro reagente quedará alterado, lo que a su vez afectará la velocidad de la reacción química.

Se pueden dar diversos ejemplos de los extraordinarios efectos sobre la constante de velocidad de tal alteración en la orientación molecular de la superficie. En la gráfica que se acompaña se muestra el efecto de la compresión de películas de ácidos no saturados sobre la velocidad de su oxidación por permanganato potásico diluído.

La diferencia en reactividad entre la forma *cis* de un ácido no saturado, en la que la cadena larga se dobla en el punto de doble enlace, y la forma *trans*, queda patente. Es imposible agrupar las cadenas alabeadas lo suficientemente apretadas para que prevengan el contacto del ión permanganato con el grupo reactivo, pero en los ácidos no saturados *trans* dicha reacción puede ser detenida casi totalmente.

Otra reacción interesante se halla en el ataque contra una capa de lecitina por el fermento lecitinasa contenido en el veneno viperino. Al inyectarse bajo una capa de lecitina de un *p*H de 7,2, a una tempetarura de 20° C, 0,001% del veneno de una serpiente « black tiger », se obtienen las siguientes velocidades de conversión de la lecitina en lisolecitina:

Nº de moléculas de lecitina por cm² × 10⁻¹⁴	*Mitad de la duración de reacción en minutos*
1,04	0,5
1,27	4
1,57	32
2,11	90

Un simple sistema al que se puede aplicar el estudio de los fenómenos que se dan en las interfaces es el de las emulsiones. Si se mide la tensión interfacial en un sistema aceite-agua, en el que existe una poderosa interacción, o formación de complejo, entre un componente soluble en aceite, tal como el colesterol, y un componente soluble en el agua, como un sulfato sódico de cadena larga, se hallará que dicha tensión es tan baja que no puede ser medida con métodos normales. Si se cambia el componente soluble en aceite por un tipo de molécula que no se mezcle con el componente soluble en agua (o viceversa), tal como el acetato colesterol en el ejemplo anterior, la tensión interfacial será mucho más elevada; en el caso citado, una solución saturada de colesterol acetato dará unas 5 dinas por cm. Por consiguiente, en una formación de complejo en una interfaz aceite-agua se requiere muy poca energía para romper dicha interfaz; mientras que donde no exista dicha formación de complejo la interfaz presenta una determinada estabilidad. Lo cual significa que en el primer caso se forma, al agitar el sistema aceite-agua, una emulsión espontáneamente, siendo dicha emulsión estable; mientras que el segundo sistema no forma emulsión por agitación, y si se forma, es únicamente transitoria. De manera que la estabilidad y facilidad de formación de una emulsión de aceite en agua está directamente relacionada con el grado de formación de complejo entre los componentes solubles en aceite y agua respectivamente. Es más, la viscosidad interfacial, y la carga que va gobernada por la película formada por los dos componentes, controlan a un mismo tiempo la

viscosidad general de la emulsión y el tipo de la misma: aceite en agua o agua en aceite. Si la película interfacial es rígida o muy elástica, la emulsión resultante será una espesa crema o pasta; si las partículas tienen carga positiva o negativa, del tipo aceite en agua; pero si las partículas presentan una interfaz rígida, y no tienen carga alguna, el aceite debe hallarse en una fase continua y la emulsión será del tipo agua en aceite.

El estudio de las emulsiones nos ofrece por lo tanto un instrumento simple y muy valioso para la medida de una analogía físico-química de la actividad biológica de ciertos compuestos químicos. La característica esencial de dichos compuestos es que consisten de una porción no polar, un grupo polar y un grupo iónico, o de composiciones de dichos elementos. El espaciamiento mutuo y el número de grupos determinan la especificidad del compuesto. Y es muy significativo que las proteínas se hallen dentro de una categoría que reúne todas estas condiciones. Hasta ahora hemos prestado especial atención a los lipoides que existen naturalmente; hemos mostrado que se pueden deducir analogías entre los fenómenos de penetración o adsorción en las interfaces de agua-aceite por agentes químicos solubles en aceite y agua respectivamente, y el grado de su actividad biológica. Al permitirnos las emulsiones investigar la interfaz aceite-agua en tres dimensiones, o sea en una solución en volumen, nos permiten también estudiar el papel que tiene la carga eléctrica en las reacciones químicas de las superficies y en la actividad biológica.

Y observaremos así que los globulines se adsorberán a una emulsión de carga negativa con preferencia a las albuminas, y que dicha adsorción tomará la forma de una capa unimolecular; en cambio las albuminas, en igualdad de condiciones, no se desenrollarán en la interfaz, sino que serán adsorbidas en la forma de una molécula globular. La concentración salina del medio acuoso tiene, como era de esperar, parte importante en este fenómeno. Si la emulsión tiene carga positiva adsorberá preferentemente las albuminas, en la forma de una película adsorbida. Es éste un fenómeno reversible en el caso de ciertas proteínas, como lo demuestra el hecho de que la actividad de la insulina y de ciertas toxinas bacteriales queda por completo inhibida cuando se hallan adsorbidas a una emulsión de carga negativa, pero reaparece si se rompe la emulsión por medio de una sal o un ácido.

John Gerard—Herbalista

La influencia del arte de la jardinería sobre el desarrollo de la ciencia botánica tiene un buen ejemplo en la obra del herbalista inglés, John Gerard, cuyo IV Centenario de su nacimiento se celebra este año. Nacido en Nantwich, Cheshire, en 1545, mostró desde temprana edad afición a la medicina, y realizó algunos viajes, posiblemente como médico naval, a Escandinavia, Rusia, y quizás por el Mediterráneo. El año 1577 le halla ya establecido en Londres donde había comenzado sus estudios de Botánica, y en especial de las plantas a las que se atribuían propiedades medicinales, trabajo éste al que había de dedicar toda su vida. Superintendente de los jardines de Lord Burghley, se dedicó también al cuidado de un jardín propiedad suya situado en Holborn. Publicó en 1596 un catálogo de las plantas cultivadas por él, incluyendo más de un millar de variedades.

El año siguiente presenció la aparición de su obra capital, el *Herball*, en la que « no sólo describe y da nombre a variadísimas plantas, sino también sus proporciones y propiedades, sus afectos y efectos, su aumento y disminución, su florecer y marchitarse, sus distintas variedades y múltiples cualidades, tanto de las plantas que cría mi país como de otras muchas que en lejanas partes he recogido ». El *Herball* no es obra original; está claramente basada en el *Stirpium Historiae Pemptades Sex* de Dodoens, 1583, pero Gerard supo añadir observaciones propias suyas y relatos de algunos de los descubrimientos realizados por sus contemporáneos.

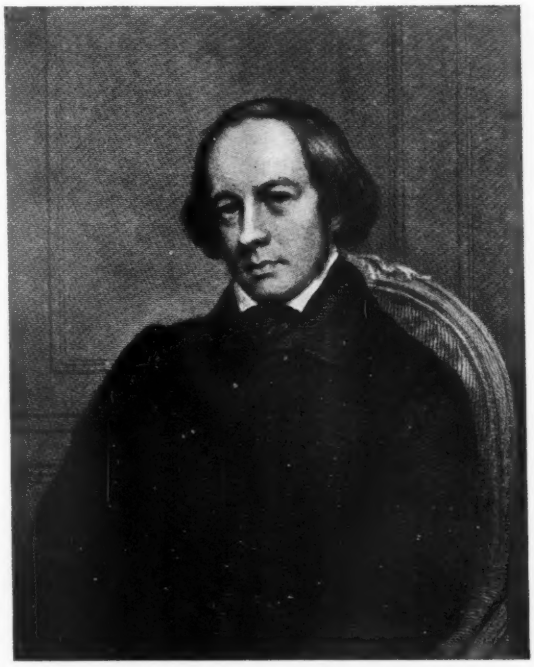
El *Herball* es una mezcla curiosa de exactas descripciones y creencias populares de la época. Algunas de estas últimas debieron sin duda probar la credulidad de sus lectores, como la relación, detallada e ilustrada, del árbol que, como fruto viviente, producía ocas. Sin embargo, a pesar de sus limitaciones, el *Herball* es valioso como tratado del conocimiento botánico y de las opiniones prevalentes hacia el final del siglo XVI. Gerard murió a principios del siglo XVII.

Sir Robert John Kane

T. S. WHEELER

Hijo de un rebelde irlandés, Robert Kane llegó a ser considerado como uno de los consejeros más dignos de confianza del Gobierno irlandés, recibiendo la dignidad de ser nombrado Caballero. Alcanzó reputación por sus estudios de Química en toda Europa y atrajo, a los treinta y cinco años, la atención de Sir Robert Peel, siendo nombrado Director del Museo de la Industria irlandesa y Presidente del Queen's College de Cork, desde cuya fecha cesó en sus trabajos de Química para dedicarse a la educación y la administración.

Celebraron el año pasado los científicos irlandeses el centenario de la publicación del *Industrial Resources of Ireland*, de Sir Robert Kane, obra que creó verdadero furor en su época y alcanzó calurosos elogios en el Parlamento Británico por parte del Primer Ministro, Sir Robert Peel, y de su sucesor Lord John Russell. Durante su larga vida, Kane mismo consiguió considerable reputación no sólo como pedagogo y administrador, sino también como químico. El mineral «Kaneita» toma de él su nombre; se anticipó a los estudios de Liebig para el reconocimiento del radical etilo, descubrió el método del cloruro cálcico para la purificación del alcohol metílico; fué el primero en conseguir la síntesis del mesitileno a partir de la acetona; y su teoría « amidogenética » de la estructura del amoníaco le valió reputación en toda Europa. La mayor parte de su trabajo químico la realizó antes de los treinta y cinco años; apartándose de tal clase de estudios como consecuencia del reconocimiento por parte de Peel de sus extraordinarias condiciones.



Sir Robert Kane, M.D., F.R.S., M.R.I.A.

Nació Kane en Dublín en el mes de Septiembre de 1809. Su padre, John Kean (*sic*) intervino activamente en los disturbios políticos de 1798, y tuvo que refugiarse en Francia, donde se dedicó al estudio de la Química durante su estancia en París. Calmados los disturbios cambió su nombre al regresar a Dublín, estableciéndose como fabricante de productos químicos. Realizó grandes ganancias; y existe en la industria irlandesa del ácido sulfúrico la tradición de que la Casa Kane fué la primera que estableció y puso en función una torre de « Gay-Lussac » en la Gran Bretaña, instalando más tarde numerosas torres del mismo tipo en diversas fábricas británicas.

Robert John Kane fué el hijo segundo de John Kean; educado en la fábrica de su padre se interesó, como es natural, desde muy temprano en cuestiones químicas. Su primera publicación, de carácter polémico, apareció en el *London Quarterly Journal of Science, Literature, and Art* [1] hacia el final de 1828. Señalaba en ella Kane que la afirmación de un fabricante competidor dublinés de que el mineral de óxido de manganeso contenía cloro era incorrecta; el cloro provenía, en realidad, del ácido clorhídrico que contaminaba el ácido sulfúrico usado en los experimentos. Al año siguiente describió Kane en la misma revista [2] el producto conocido hoy con el nombre Kaneíta, arseniuro de manganeso natural; su descubridor contaba a la sazón sólo 21 años, alcanzando de este modo fama inmortal.

Hacia la misma época alcanzó el grado de Licenciado en Medicina, aunque nunca llegó a practicarla.

En 1830 Kane estudió Farmacia en París. A su regreso publicó su primer libro, *Elements of Practical Pharmacy;* y en el mismo año, en 1831, mientras estaba todavía ocupado con sus estudios de Letras en el Trinity College de Dublín, llevados a cabo con el objeto de mejorar sus conocimientos generales, fué nombrado Catedrático de Química en el *Apothecaries Hall*, lo que le valió el apodo del « Niño Catedrático ». Poco después fué elegido Miembro de la Royal Irish Academy a la edad temprana y extraordinaria de 22 años; fundó en la misma época el *Dublin Journal of Medical and Chemical Science*, que continúa todavía publicándose bajo el título *Irish Journal of Medical Science*, revista mensual. Durante algunos años fué Kane el redactor de dicho *Journal*, encargándose de la redacción de los famosos resúmenes que eran característica originalísima de dicha publicación. Publicó también en ella extenso número de trabajos sobre gran variedad de asuntos químicos, en uno de los cuales, publicado el 1° de Enero de 1833 [3] anunció su descubrimiento de la existencia independiente del radical etilo. Liebig, desarrollando ideas de Dumas y Berzelius, presentó también conclusiones idénticas en 1834; en la disputa que se sucedió acerca de la prioridad del descubrimiento, Kane no tuvo dificultad para poder demostrar que fué él el primero que lo realizara. Nos relata [4] él mismo en uno de sus escritos, que cuando por vez primera hizo públicas sus ideas fueron éstas recibidas con irrisión y burla por parte de los círculos científicos de Dublín que, según señala con acierto el Profesor Partington « tenían mejor humor que juicio » [5].

En 1834, Kane fué nombrado auxiliar de la Cátedra de Filosofía Natural de la Royal Dublin Society, siendo más tarde ascendido a la categoría de Catedrático (la cual creía él merecer desde el principio); era a la sazón Catedrático de Química de dicha institución Edmundo Davy, primo de Sir Humphry, y descubridor del acetileno. Bajo los auspicios de la Sociedad, Kane tuvo que pronunciar conferencias públicas en diversas materias de la Física; también estaba estudiando diversos productos químicos obtenidos de la destilación de la madera y desarrolló a resultas de esto el método del cloruro cálcico para la separación del alcohol metílico del espíritu de madera. En 1837, pudo anunciar en la Royal Irish Academy [6] que la acetona (llamada por Kane « alcohol mesítico »), que es un componente del espíritu de la madera, producía al ser calentada con ácido sulfúrico, un hidrocarburo al que Kane dió el nombre de mesitileno. Y aunque las implicaciones teóricas de tal descubrimiento no fueron bien comprendidas de momento, esta reacción de Kane encerraba, como hoy bien sabemos, el paso de un compuesto en cadena a otro en anillo, paso fundamental para establecer la simetría del anillo de benzeno. Kane realizó parte de estas investigaciones en el laboratorio de Liebig en Giessen donde pasó el verano de 1836.

Kane estudió también en detalle los compuestos del amoníaco y las sales del mercurio, cobre y otros metales; siendo dichas investigaciones consideradas como importantísimas por todos los científicos de su época. Berzelius [7] las aprobó enteramente, y en 1838 había establecido ya Kane su reputación por toda Europa. La base teórica de dicha investigación es que el amoníaco es una amida del hidrógeno, en la que uno de los átomos se diferencia de los otros dos; tal idea no tiene ya hoy interés alguno pero la investigación realizada muestra enorme talento experimental. En 1840 Kane ocupó el cargo de redactor del *Philosophical Magazine*, publicando el mismo año una monografía [8] sobre las materias colorantes presentes en los líquenes, por la que mereció una medalla de la Royal Society. En 1849 fué elegido Miembro de dicha institución.

Al llegar a los cuarenta años publicó Kane sus *Elements of Chemistry* en tres partes, obra en la cual se incluían todos los descubrimientos más recientes y las aplicaciones de la Ciencia química en la Medicina, Farmacología y las Artes en general. Alcanzó enorme éxito por tratarse de una obra completísima de 1.200 páginas escritas en el estilo brillante de Kane. Faraday la hizo libro de texto en la Escuela Militar de Woolwich, y Draper, de la Universidad de Nueva York, publicó en 1843 una edición norteamericana que fué adoptada como libro de texto en la mayoría de las universidades de los Estados Unidos. En el prefacio a dicha edición afirmaba Draper que el libro era sin duda alguna el mejor en su clase escrito en lengua inglesa.

A pesar de que Kane se hallaba ocupadísimo en estos años apresurados de esfuerzos juveniles, halló, sin embargo, tiempo para enamorarse y casarse. La futura Lady Kane era la señorita Katherine Baily, sobrina y heredera de Francis Baily, famoso astrónomo inglés, que fué el primero en describir el fenómeno del eclipse conocido con el nombre de « Cuentas de Baily ». Katherine Baily se educó en Irlanda, donde su padre tenía el cargo

de destilador. Era meritoria estudiante de Botánica, habiendo publicado a la edad de veintidós años anónimamente un catálogo descriptivo de las plantas irlandesas, *Irish Flora*, que fué muy bien recibido.

Y llegamos ahora a uno de los puntos culminantes en la vida de Kane: la publicación de su *Industrial Resources of Ireland* en 1844. Dicho libro, que era una versión aumentada de unas conferencias pronunciadas bajo los auspicios de la Royal Dublin Society, significaba el primer intento de aplicar métodos científicos para la valoración y uso de la potencia industrial del país. Kane hizo un estudio sistemático de la energía (de combustible e hidráulica), de los minerales, agricultura, capital y trabajo, incluyendo abundantísima y detallada información sobre dichos puntos.

El libro llamó la atención de Sir Robert Peel, quien, al establecer en Dublín, en 1845, un museo de Geología Económica como anexo al Centro Topográfico Irlandés, nombró a Kane Director de dicho museo, y poco después le elevó a la Presidencia del Queen's College de Cork, uno de los tres colegios que constituyen la Universidad de Irlanda. Meses más tarde Kane recibió el honor de ser nombrado Caballero.

Los datos científicos coleccionados por Kane no pudieron servir para la aplicación práctica de una política económica en Irlanda debido a que, hacia este tiempo, se inició en dicho país un duro período de hambre y escasez; quedándole al propio Kane muy poco tiempo para dedicarse a las obligaciones de sus cargos, ya que el Gobierno hizo uso continuo de su talento administrativo en relación con las medidas de emergencia dictadas para combatir la situación económica reinante.

Empeoró esta situación la aparición del pulgón parásito de la patata, para combatir el cual envió Peel desde Inglaterra a Lyon Playfair (famoso por su celebre frase pronunciada ante la Reina Victoria de que « el hidrógeno y el oxígeno tendrían el alto honor de combinarse en presencia de su Majestad ») y a John Lindley, Catedrático de Botánica de la Universidad de Londres, para que, trabajando en colaboración con Kane, investigasen las características de la plaga y las medidas necesarias para combatirla. El problema era, naturalmente, de imposible solución para la ciencia de aquel período, y los sabios mencionados no pudieron realizar labor eficaz alguna.

Fué también nombrado Kane Comisario Real de Socorro para Irlanda, encargado con otros siete del mismo título de dirigir la distribución general de los alimentos destinados a los campesinos víctimas de la grave situación económica; en adición a lo cual fué también miembro del Consejo de Higiene establecido para combatir la epidemia de tifus que siguió al hambre.

El resultado de todas estas actividades fué que Kane rompió todo contacto directo con la investigación científica fundamental. Y, sin embargo, el resto de su carrera no deja de tener interés, mostrando que los estudios científicos no impiden al hombre realizar grandes progresos en otros campos de actividad. Hasta la fecha de su jubilación en 1873, Kane dedicó todas sus energías a auxiliar el desarrollo de la educación técnica y universitaria en Irlanda. Elegido Presidente del Queen's College de Cork, le permitió el Gobierno, debido al interés que había mostrado en el desarrollo industrial del país, retener su cargo de Director del Museo de Geología Económica; el cual, bajo la dirección de Kane, acabó por convertirse en un museo industrial, cambio éste reflejado en el del título de la institución que pasó a ser conocida con el nombre de « Museo de la Industria Irlandesa ».

Después de su jubilación en 1873 el Gobierno Irlandés designó a Kane para que ocupase varios cargos honoríficos. Kane falleció en Dublín en 1890.

BIBLIOGRAFIA

[1] KANE, R. J. Observations on the Existence of Chlorine in the Native Peroxide of Manganese, etc. *Quart. J. of Sci., Lit., and Art*, 1828 (**ii**), 286.

[2] *Idem.* Chemical Examination of a Native Arseniuret of Manganese. *Quart. J. of Sci., Lit., and Art*, 1829 (**ii**), 381.

[3] *Idem.* Theory of the Ethers. *Dublin J. of Med. and Chem. Sci.*, 1833, **2**, 348.

[4] *Idem.* Notice on the Theory of the Aethers. *Phil. Mag.*, 1839, **14**, 165.

[5] PARTINGTON, J. R. *Short History of Chemistry* Londres, 1939, 233.

[6] KANE, R. J. Researches on the Combinations derived from Pyroacetic Spirit. *Proc. Roy. Irish Acad.*, 1837, **1**, 42.

[7] BERZELIUS, J. J. *Report to the Swedish Academy of Sciences.* Estocolmo, 1837;
Vid. también: WÖHLER, F. *Jahrb. über die Fortschr. der physis. Wiss.* Tübingen, 1838, **17**, 179.

[8] KANE, R. J. On the Chemical History of Archil and Litmus. *Phil. Trans. Roy. Soc.* Londres. 1840, 273.

[9] *Fourteenth Report of the Science and Art Department.* Londres, 1867, Apéndice A, pâg. 2.

[10] *The Times.* Londres, 30 de Mayo de 1889.

Los alquimistas de Teniers

JOHN READ

No es sorprendente que el ambiente romántico, casi mágico, de la Alquimia hiriese a menudo la imaginación del artista. Los alquimistas mismos eran figuras pintorescas, y sus laboratorios pedían a voces la paleta y el lienzo. El presente artículo es un estudio finísimo del Profesor Read, eminente historiador de la Química, sobre los cuadros de alquimistas de David Teniers.

Brueghel el Viejo y Stradanus fueron los eminentes precursores del maravilloso florecimiento de la Pintura holandesa y flamenca que tanto lustre, color y gracia había de producir durante el siglo XVII. La mayoría de los artistas de dicha escuela tenían en común con su precursor, Brueghel el « Labrador », un profundo cariño hacia la vida hogareña y aldeana de los labradores de su tierra. Les encantaba representar en sus cuadritos de costumbres estudios de las escenas familiares, de personajes curiosos, de raros interiores. Y este ojo suyo especialmente despierto para todo lo que fuese extraño y cómico explica quizás por qué tantos de ellos buscaron inspiración en ese ser extraño, el alquimista, y en su ambiente, mucho más extraño todavía. Entre los numerosísimos pintores de fama de esta época es fácil distinguir a David Teniers el Joven (figura 1) como el pintor de los alquimistas por excelencia. Su vida ocupa la casi totalidad del siglo XVII, con excepción de los diez primeros años y los seis últimos.

La familia Teniers nos ofrece un ejemplo interesante de la herencia del talento artístico. Cuatro Davides Teniers en directa sucesión, y los cuatro pintores: el primero nacido en 1582, el último muerto en 1771; de manera que entre ellos se extienden casi dos siglos. El padre de David Teniers el Viejo (n. 1582) era Julian Teniers, mercero de Amberes; y sus dos hijos, Julian y David, ambos pintores. David estudió con Rubens y trabajó en Roma. David Teniers el Joven (1610–94) nació en Amberes y trabajó primeramente en el estudio de su padre de quien derivó su inspiración y estilo. Quizás llegase a trabajar también en el estudio de Rubens; en 1637 casó con Anna Brueghel que era a la sazón alumna de Rubens. Otro hermano menor, Abraham Teniers, también alcanzó cierta notoriedad como pintor.

David Teniers produjo centenares de obras que abarcan una gran variedad de asuntos. Se distingue por su estilo ligero y espiritual, la fresca armonía y transparencia de color, y el delicado trabajo de los más finos detalles. Artista de gran versatilidad, para quien « no había escuela de pintura que no pudiera imitar a la perfección, hasta el punto de desorientar a los mejores conocedores »; pero su mayor interés se centraba en la vida campesina y en personajes y escenas con un cierto sabor cómico y picaresco.

Al igual que otros muchos contemporáneos suyos, Teniers no perdía interés en un asunto después de haberlo pintado una o dos veces; tenía, por el contrario, la facultad de retornar constantemente al mismo tema, tratándolo desde un punto de vista ligeramente distinto. Esta característica de la obra de Teniers es uno de los factores más importantes de su prodigiosa fecundidad. Aunque en la mayoría de los grandes museos y galerías de arte del mundo es común encontrar muestras de su producción, sus alquimistas han llegado a ser conocidos por los químicos modernos — si en verdad se puede decir que lo sean — principalmente por medio de las reproducciones en libros y revistas de algunos de los grabados sacados de los originales. Existe numerosa variedad de tales grabados, según Teniers y otros artistas, siendo muchos de ellos obras de gran mérito de famosos grabadores; pero les falta, aún a los mejores, la sugerencia del color del cuadro original. Por fortuna, algunos de estos cuadros han podido ser reproducidos a todo color por medio de procedimientos modernos.

Otra desventaja, no siempre reconocida, es que muchos de dichos grabados están reproducidos en forma invertida; existen en algunos casos variedades correctas al lado de otras variedades zurdas, y muchas veces se consideran las últimas de mayor valor por ser más escasas . Los grabados invertidos pueden reconocerse porque generalmente aparecen en ellos figuras que manejan los

FIGURA 1 – *David Teniers* (1610–1694). *Se cree que la figura del alquimista es un autorretrato de Teniers.*

FIGURA 2 – « *Le Plaisir des Fous*». *El grabado « zurdo » original ha quedado invertido al ser reproducido fotográficamente, de manera que la composición coincide con la del original.*
(*D. Teniers Inv., F. Basan Exc.*)

aparatos con la mano izquierda: así sucede, por ejemplo en el famoso grabado de Pierre Basan según el cuadro de Teniers, conocido con el nombre de « Le Grimoire d'Hypocrate », en el cual la figura central remueve con la mano izquierda mientras sostiene con la derecha el libro negro, lo que sería anormal en la mayoría de los casos [1]. En un grabado posterior de Francesco del Pedro la figura aparece invertida, repitiéndose la exacta disposición de la pintura original. Una plancha copiada directamente del original ha de producir naturalmente un grabado zurdo, y es muy posible que del Pedro copiase directamente del grabado zurdo de Basan, con lo que al hacerse la impresión resultó un grabado sin inversión, idéntico al original. O pudo también quizás utilizar un espejo para cortar la plancha y producir así un grabado derecho.

La figura 5 muestra el interior típico de un taller de alquimista según Teniers. Esta figura es una reproducción de un grabado en reverso de Michon y Lorieux, existiendo en ella marcadísima diferencia con las representaciones de alquimistas de Weiditz y Brueghel, más primitivas. Aparece ausente el elemento caricaturesco y la figura central está tratada con cierta espiritualidad; el aire del laboratorio da una impresión de orden y tranquilidad, y la composición toda está centrada en la figura del alquimista que, alumbrado por un rayo de luz que entra por la ventana abierta, trabaja seriamente, sin distracciones. Su laboratorio no es ya una forja de herrero o una cocina improvisada, sino una cámara construída y equipada especialmente para el ejercicio de la alquimia. No aparecen en ella símbolos místicos en forma de aparatos de magia o inscripciones murales. En suma, la pintura parece confirmar el aforismo de Liebig de que « la Alquimia no fué nunca otra cosa más que la Química misma ».

Todos los detalles están anotados con la claridad y precisión características de Teniers. El crisol ya no reina supremo sobre los demás aparatos; es

FIGURA 3 – *Interior de un laboratorio de alquimista.*
Obra conocida a veces con el nombre de « Le Grimoire d'Hypocrate ».
(*Del óleo original de Teniers.*)

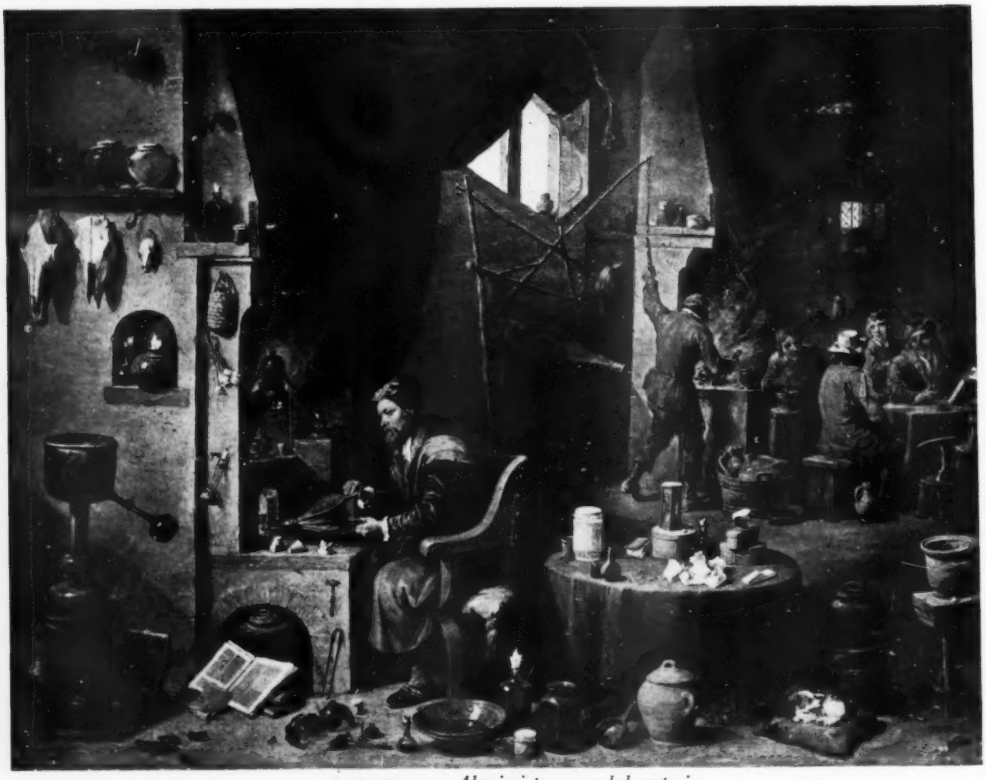
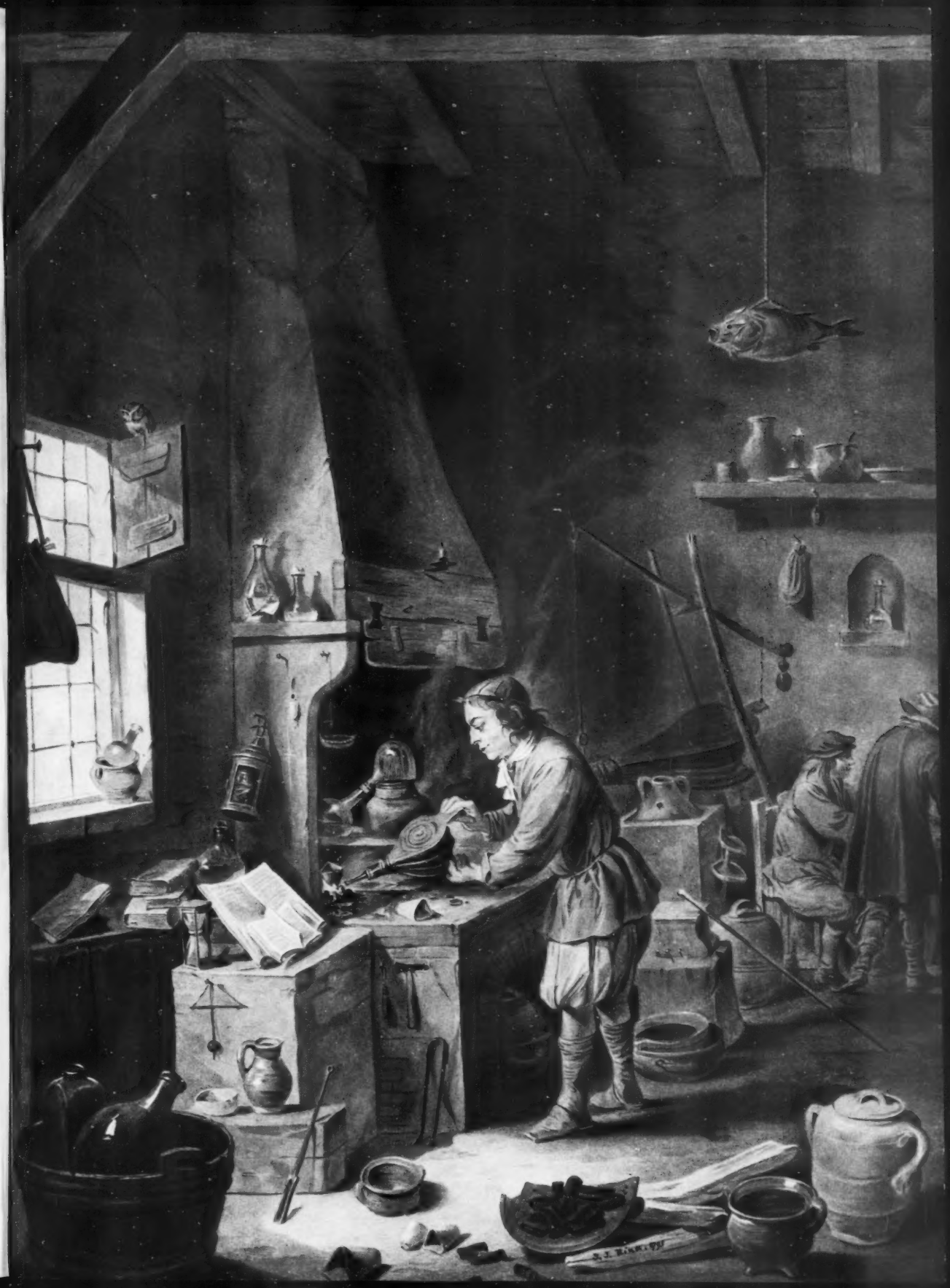


FIGURA 4 – *Alquimista en su laboratorio.*
(*Del óleo original de Teniers.*)

Para la Plancha de la página opuesta vid. pág. 99



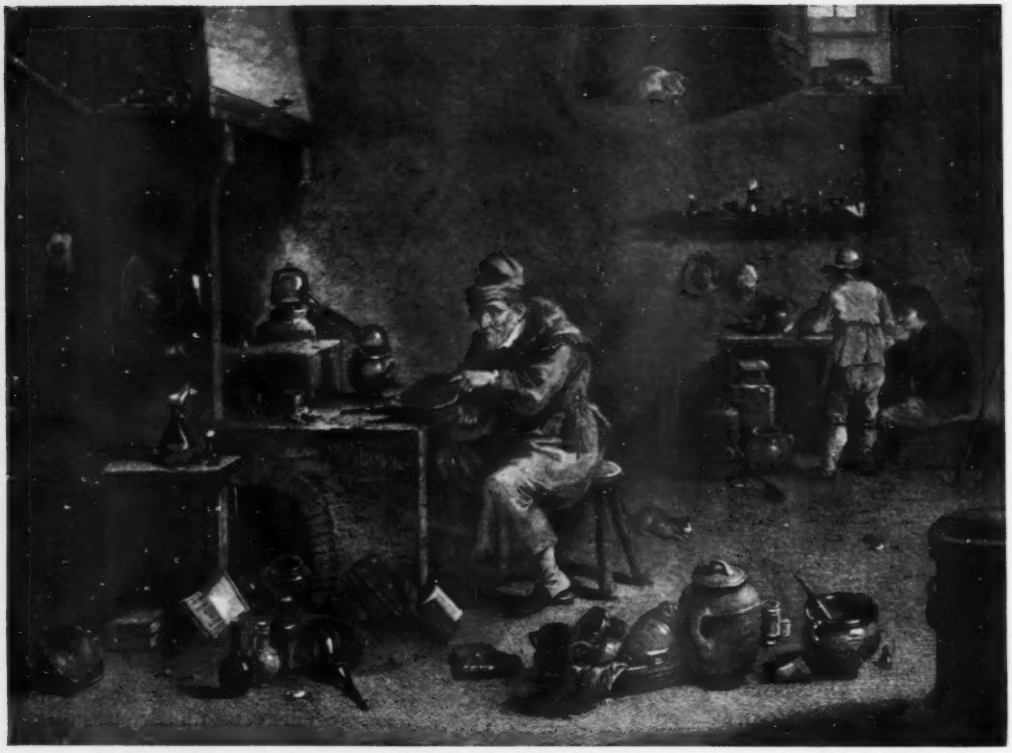


FIGURA 5 – *Le Chimiste.*
(Original de Teniers, grabado al aguafuerte de Michon, completado por Lorieux.)

aún importantísimo, pero el alambique se empieza a hacer ahora la figura central. Los alquimistas de Teniers parecían colocar todos sus aparatos y libros en el suelo, según se puede observar de muchos de ellos en esta obra. El fogoncillo de carbón de encina es muy característico, así como el cráneo y el cuadro que se ve en la pared, y el pez colgado del techo. Este último aparece muchas veces sustituído en algunos interiores de alquimistas por una salamandra o un cocodrilo; en otros cuadros que representan la sala de consulta de un médico ocupa idéntica posición la figura de un ángel colgando del techo. El trabajo nocturno en una cámara tal había de ser necesariamente dificultoso ya que el sistema de alumbrado se reducía a las dos bujías que aparecen a ambos lados de la chimenea.

Las figuras del fondo y el gato que persigue al ratón, en una posición intermedia, dan al cuadro una impresión de profundidad, siendo al mismo tiempo elementos característicos de un interior de alquimista de Teniers, como también lo es el espectador que mira por la alta ventana de la pared del fondo.

Como es característico de los cuadros de Teniers, la nota de color dominante en la pintura original consiste en los ricos tonos castaños, desde el castaño claro hasta las tintas chocolate, pasando por los pardos rojizos. La túnica del alquimista y el sombrero de fieltro son azul oscuro, ribeteados de pieles pardas, un bolso de cuero y una llave cuelgan del cíngulo, y lleva los pies cubiertos por unas babuchas.

El cuadro original lleva la firma del pintor y la fecha de 1648; mide 55 cm × 40 cm y su historia está llena de incidentes. Pertenecía antes de la Revolución francesa a la colección del Duque de Orleans, con otros muchos cuadros de Teniers. Más tarde pasó a ser propiedad de un coleccionista particular inglés, y desde 1937 se encuentra en la collección Fisher de Cuadros de Alquimia e Historia de Pittsburgh, Pennsylvania.

Otro taller de alquimista, más complicado, aparece en el Teniers de Dresde de la figura 4. Se trata en este caso de un laboratorio amplio, con dos hogares bajo sendas chimeneas de campana que arrastran al exterior humos y vapores. El hogar del fondo es de fogón abierto y el fuego se aviva por medio de un par de enormes fuelles, parecidos a los de una fragua; los hornillos del otro hogar se alimentan por medio de unos fuelles de mano, y los aparatos instalados sobre este hogar están dispuestos en forma muy simple y práctica, ya que el alquimista puede mantener el crisol a la temperatura necesaria y vigilar al mismo tiempo la destilación de una retorta con un alambique doble. La retorta que aparece sobre el suelo en primer plano, con su horno independiente y su casco de refrigeración de agua, es un aparato común en los laboratorios de Teniers; se la solía llamar « la cabeza de moro », debido a la lejana semejanza entre el casco de refrigeración y un turbante moruno.

Entre otros accesorios menores nos llaman la atención el reloj de arena, el candelabro y las cabezuelas de amapolas secas. El infatigable gato del laboratorio anterior está sustituído en éste por un perro adormilado que contempla al ratón con un interés puramente formal. El grupo familiar del fondo presta una apariencia de profundidad a la cámara, y la figura central, que tiene en la mano una pequeña vasija, parece ser el retrato del mismo Teniers. Con la excepción del alambique roto en el suelo, todo aparece en buen orden, y el laboratorio crea, en general, una impresión de laboriosidad y método.

En esta composición Teniers usa libremente y con efecto varios tonos pardos, aunque también abundan los grises azulados. El pez colgado es de un verde mate y los puntos brillantes de las lumbres de un rojo vivo, como de costumbre.

Si comparamos esta obra con « Le Grimoire d'Hypocrate » (figura 3) podremos deducir y apreciar las múltiples variaciones de Teniers en el tema de los alquimistas. En los óleos originales la figura principal está colocada en primer plano, a la izquierda y mirando en dicha dirección; existe muy poca diferencia en los fondos de ambas composiciones, en las que la ventana principal, fuelles, hogar, grupo de figuras y pez colgante son comunes. Pero en « Le Grimoire » el ventanuco del fondo por el que mira un individuo no existe, mientras que la mesa del frente ha sido movida hacia la izquierda para ocupar el lugar de la chimenea de la otra pintura. En vez de la cabeza de moro se ve una carbonera, y el yunque del fondo ha suplantado a una piedra afiladora.

Como en muchos casos, los cuadros de alquimistas han sido copiados por alumnos y admiradores del pintor original, a veces con enorme fidelidad[1]. Y muchas veces se consideran tales copias, erróneamente, como originales. En algunos casos el copista se esfuerza por mejorar el original, como sucede por ejemplo con un delicioso óleo de « Le Grimoire », que formaba parte hace algún tiempo de la colección de Sir William Pope, en el que aparece añadida la figura de un muchacho en el espacio vacío en el centro de la composición original (figura 3); se han incluído además en el primer plano, en el suelo, algunos aparatos, y cuelgan de la pared, sobre la cabeza del alquimista, una vasija y un diseño [2]. Estaba atribuído este cuadro a « T. Wyck », aunque se trata de un Teniers típico, sin las características especiales de la obra de Wyck.

También modificó Teniers al alquimista mismo. Nos lo muestra, por lo general, como hombre maduro y reposado; con todo, otras veces aparece más joven; otras, es un jorobado, y en ocasiones tiene una apariencia simiesca. La famosísima caricatura de un soplador (figura 2) imitando torpemente las acciones de un alquimista serio e inteligente, muestra a un mono sentado en el hogar, manipulando los fuelles, y lleva el título satírico de « Le Plaisir des Fous ». En otra composición, en completo contraste con la anterior, se nos muestra a tres ángeles, únicos ocupantes del laboratorio; dos de ellos, el alquimista y su fámulo, andan ocupados en el hogar mientras que el tercero mete monedas en una bolsa que está sobre la mesa redonda de pie triple.

[1]Existe, por ejemplo, una copia fiel en la colección St Andrews, hecha por J. J. Rink en 1793 y reproducida aquí en colores. En 1775, el original, que se hallaba entonces en la colección de Henry Isaac, fué grabado en reverso por T. Mayor, bajo el título de THE 'LABORATORY (El Laboratorio), y dedicado a William Pitcairn, M.D. Un grabado directo del mismo cuadro fué publicado en París por Jorma con el título de « Le jeune Chimiste ».

BIBLIOGRAFIA

[1] READ, J. *Prelude to Chemistry*. Londres, 1936. 164, 305, y Plancha 29.

[2] *Idem*. The Pope Collection of Alchemical Paintings and Engravings. *Nature*, 1941, **147**, 243.

El autor agradece a Mr Chester G. Fisher, de Pittsburgh, Pennsylvania, la amabilidad de permitirle reproducir las fotografías de la figura 2.

Sonidos eólicos

E. TAYLOR JONES

Este artículo trata principalmente de los movimientos vibratorios producidos por una corriente homogénea de aire que pueden dar lugar a sonidos musicales. Explica la teoría de formación de estos movimientos por vórtices, o torbellinos, mencionando de paso alguna de las aplicaciones de esta teoría. Describe también un nuevo tipo de sonidos eólicos, de características diferentes a las de los debidos a la acción de vórtices.

La expresión « Sonidos eólicos » fué utilizada por Lord Rayleigh aplicándola a aquellos sonidos cuyo tono está perfectamente determinado y que se oyen cuando el viento pasa a través de cuerdas tensas o varillas, o cuando uno de estos sólidos se mueve rápida y transversalmente en el seno de una masa de aire en reposo. Ejemplos típicos de estos sonidos son las notas del arpa eólica, el zumbido de los hilos del telégrafo, y el de un bastón o palo cuando « corta » el aire. Los sonidos eólicos no tienen importancia musical, pero la teoría sobre la forma en que se producen posee otras aplicaciones y es de un interés considerable bajo el punto de vista físico.

Cuando los hombres de ciencia empezaron a estudiar estos sonidos les dieron el nombre de « sonidos de fricción », ya que pensaron que eran producidos por el rozamiento del aire sobre la cuerda, actuando de la misma forma que un arco de violín, que comunica a las cuerdas del instrumento pequeños movimientos de vaivén al resbalar sobre ellas. Lord Rayleigh demostró que la vibración producida por el arco se debe a un ligero exceso del coeficiente de frotamiento al reposo sobre el valor del coeficiente de resistencia al deslizamiento, y como consecuencia, cuando el arco empieza a deslizarse sobre la cuerda, ésta resbala un poco hacia atrás; y como el trabajo de aquel en la dirección de su movimiento es un poco mayor que el de reacción de la cuerda, la diferencia entre ambos suministra la energía precisa para mantener la vibración. No es lógico suponer que las vibraciones eólicas se mantengan de una manera análoga, puesto que el rozamiento del aire aumenta con la velocidad relativa entre el viento y la cuerda, y aquel consume más fuerza anulando la reacción de èsta que comunicándola un movimiento. También demostró Lord Rayleigh de una manera experimental que las vibraciones eólicas de una cuerda no son paralelas a la dirección de la corriente, sino que se producen normalmente a ella.

FIGURA 1 – *Lord Rayleigh.*
(Por autorización de los síndicos de University Press, Cambridge.)

La verdadera explicación del problema ha surgido como fruto del estudio detenido de la forma en que una corriente, circulando de una manera homogénea, rodea a un cilindro fijo colocado en su seno. Se sabe que el flúido que está inmediatamente en contacto con la superficie sólida no resbala sobre ella, sino que permanece en reposo con respecto al cuerpo. Si el flúido tiene poca viscosidad, la velocidad del mismo aumenta de valor en las sucesivas capas a medida que éstas se encuentran más separadas de la superficie, de modo que a

corta distancia de la misma su valor se aproxima al de la corriente libre. Por lo tanto, cerca del sólido hay un considerable gradiente de velocidad de dirección normal a la corriente. En una capa que posea tal gradiente existe una tendencia a la rotación, o « vorticidad », a causa del rozamiento producido por la viscosidad entre las distintas partículas del flúido por el movimiento relativo de las mismas.

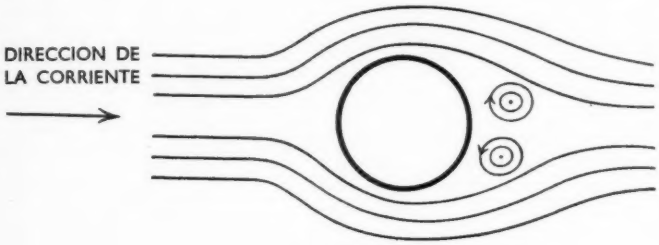


FIGURA 2

Si la velocidad de la corriente es muy pequeña, la resistencia que a ella opone el sólido tiene muy poca influencia en la naturaleza general de la misma; el flúido pasa rodeando al cilindro, y las líneas de corriente tienen la misma forma, aproximadamente, antes y despues de él. Al aumentar la velocidad, el flúido deja de seguir el contorno de la mitad posterior de la superficie del sólido, separándose de ella a ambos lados, arrastrando con él las capas de vórtice, y dejando entre ambas una zona de « aguas muertas » que queda defendida por el sólido del efecto de la corriente libre. Esta zona no permanece mucho tiempo en reposo, pues muy pronto queda ocupada por un par de vórtices de rotaciones opuestas, como aparece en la figura 2.

Cuando la fuerza de ambos vórtices se iguala deja de existir circulación a lo largo de cualquier curva cerrada que contenga a éstos y al cilindro; pero si la velocidad de la corriente aumenta todavía más, los vórtices se alargan en la dirección de la misma, de una manera desigual, y finalmente uno de ellos se separa del cilindro y se aleja con la corriente formando un vórtice libre. Cuando esto ha tenido lugar se restablece la circulación alrededor del cilindro, con el resultado de que aparece una fuerza transversal que actúa sobre él, surgiendo entonces un tercer vórtice en el lugar que ocupaba el primero, separándose pronto el segundo, y así sucesivamente, de manera que los vórtices se liberan de una manera alterna de los lados del cilindro, formando dos series de estelas, no absolutamente paralelas y por lo general no tan regulares como aparece en la figura 3.

La velocidad de los vórtices libres una vez que han abandonado la región del sólido es inferior a la de la corriente principal, ya que cada uno de ellos tiende a producir en los demás una rotación alrededor de él, resultando en definitiva un movimiento en contra de la corriente.

Los trenes de vórtices fueron observados por Mallock en 1907 y por Bénard en 1908. Pueden ser fácilmente producidos y observados arrastrando una varilla vertical en dirección horizontal a través del agua contenida en un recipiente. Por medio de una luz colocada sobre éste se proyectan en el fondo del mismo las sombras correspondientes a las depresiones que en la superficie del agua producen las turbulencias. El mismo experimento puede realizarse utilizando como flúido el aire, poniéndose en él de manifiesto las turbulencias en forma de figuras de humo, o en el agua, esparciendo polvo sobre la superficie, siendo éste el método utilizado por H. Rubach para fotografiar el tren de vórtices. En el estudio de las vibraciones eólicas, E. G. Richardson ha seguido un procedimiento estroboscópico.

La frecuencia de liberación de los torbellinos en el aire depende, principalmente, de la velocidad de la corriente y del diámetro del cilindro, y en un gran conjunto de ambos valores se ha observado que el de la frecuencia es, aproximadamente, igual a un quinto de su cociente. La fuerza periódica lateral que se origina por la liberación de los vórtices de los lados de la cuerda, es la que produce la vibración transversal de ésta con relación al viento, siempre que la frecuencia de ésta fuerza esté de acuerdo con una de las frecuencias correspondientes a la vibración propia de la cuerda, como ocurre en el arpa eólica o en el

FIGURA 3

zumbido de los hilos del telégrafo. Las cuerdas de un violín pueden también producir el sonido de esta forma, si se destensan de modo que queden simplemente estiradas y se coloca el instrumento horizontalmente cerca de una ventana de guillotina entreabierta, por la que sople una corriente de aire relativamente fuerte. En éste caso los tonos que se producen son generalmente armónicos agudos de los tonos propios de las cuerdas, la vibración de las cuales facilita sin duda alguna la separación alternativa de vórtices de ambos lados de las mismas.

Los sonidos de vórtice producidos por variaciones periódicas de presión cerca del cilindro pueden oírse en muchos casos aun cuando el cilindro no vibre, como ocurre con el caso del « latigazo » de una varilla que se mueve rápidamente en el seno del aire. Cuando se voltea un palo de golf se oye un sonido que es una mezcla de tonos, estando producido el más agudo por la parte del palo inmediata a la cabeza, por ser ésta la parte más fina y la que posee más velocidad.

La teoría de la formación de vórtices ha sido aplicada también al cálculo de la resistencia que opone un flúido al movimiento uniforme de un sólido en su seno. La aplicación la estudió Kármán en 1912 para un cilindro u otro cuerpo alargado que se mueva transversalmente en el seno de un gran volumen de flúido. En la hipótesis de que todos los vórtices tienen la misma fuerza y de que se disponen en dos series paralelas infinitas con rotaciones opuestas, según se indica en la figura 3, se demuestra que la configuración de tal sistema es estable solamente en el caso de que los vórtices de una serie estén opuestos a los puntos medios de los intervalos de los de la otra, y que la distancia entre ambas series sea una cierta fracción de dicho intervalo. Supuesto que esta disposición existe en las series a cierta distancia detrás del sólido, la velocidad del flúido en cualquier punto de la vena puede calcularse en función de la velocidad de la corriente principal y de la fuerza de los vórtices.

La resistencia que al movimiento del sólido oponen las turbulencias fué calculada por Kármán estableciendo la ecuación que expresa que la variación con respecto al tiempo de la cantidad de movimiento en un volumen rectangular que contenga al sólido y a los torbellinos correspondientes, y moviéndose con ellos, es igual a la fuerza ejercida por el cuerpo para vencer la resistencia del flúido, mas la variación con respecto al tiempo de la cantidad de movimiento correspondiente al flúido contenido en el volumen considerado, más la resultante de la presión, en el sentido del movimiento, en el mismo volumen. La fuerza que en el sentido de su movimiento ejerce el sólido sobre el flúido es igual y contraria a la que ejerce el flúido sobre el sólido, es decir, a la resistencia producida por las turbulencias, y los otros términos de la ecuación pueden calcularse partiendo de expresiones conocidas sobre la velocidad de una vena flúida. La fórmula a que se llega indica que la resistencia producida por las turbulencias es proporcional a la densidad del flúido, a la dimensión transversal del sólido, al cuadrado de la velocidad de la corriente, y a un coeficiente que puede determinarse experimentalmente teniendo en cuenta los intervalos entre vórtices y el movimiento general de los mismos. Los resultados obtenidos por éste procedimiento concuerdan perfectamente con ciertas mediciones directas de la resistencia opuesta por el aire al movimiento de cilindros y placas. La resistencia opuesta por las turbulencias es resultado de la presión normal del flúido sobre la superficie del sólido, y es completamente distinta y por lo general mucho mayor que la llamada fricción tangencial. La tendencia a la formación de turbulencias y la resistencia producida por éstas puede reducirse mucho adelgazando los extremos del cuerpo y dándole una forma aerodinámica, de modo que disminuya la curvatura gradualmente en la parte posterior.

Los primeros estudios sobre sonidos eólicos fueron efectuados por Strouhal con un aparato que consistía en una cuerda de una longitud aproximada de medio metro, montada sobre un bastidor giratorio alrededor de un eje paralelo a ella. Si la cuerda se reemplaza por una tira de goma fina, montada de modo que su plano sea tangencial a la superficie cilíndrica que engendra al girar, se produce un nuevo tipo de sonido eólico, más agudo, más continuo y de mejor calidad que el producido por la cuerda. El tono de este nuevo sonido es prácticamente independiente de la velocidad angular, y por lo general corresponde al producido por la vibración fundamental transversal de la tira, aunque a veces se producen armónicos.

Los nuevos sonidos no se producen por la acción de vórtices, aunque no hay duda de que éstos se forman en las aristas de la tira giratoria, y, efectivamente, a velocidades muy grandes se pueden oír, simultáneamente con el nuevo sonido, que es algo más grave e invariable, los tonos agudos, variables con la velocidad. Parece ser que la causa que produce las vibraciones de estos nuevos sonidos es la acción combinada del par y de la fuerza de

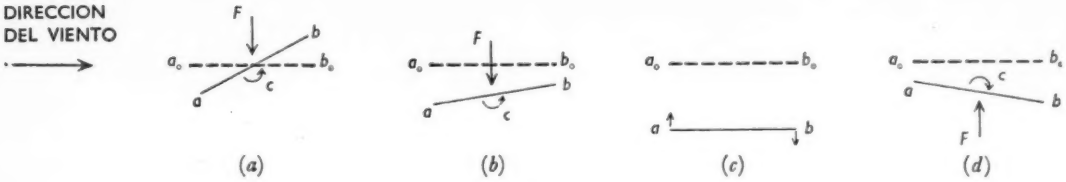


FIGURA 4

desviación, que actúan sobre la tira cuando su plano se inclina con relación a la corriente de aire. Lord Rayleigh demostró que cuando un disco o placa se sujeta de dicha manera, actúa sobre él un par que tiende a hacerlo girar de modo que su plano se coloque normal a la dirección de la corriente. Este conocido efecto del « disco de Rayleigh » puede hacerse patente por medio de un pequeño disco de cartón montado en un hilo paralelo a su plano, y soplando oblicuamente a él.

La forma en que los nuevos sonidos se producen y se sostienen se manifiesta en la figura 4, en la cual la línea de puntos a_o-b_o representa la posición de equilibrio de la sección central de la tira. Cualquier rotación accidental de la misma, por pequeña que sea, hace que el viento, al soplar de izquierda a derecha, la impulse a ocupar la posición ab (figura 4 (*a*)) en la que la fuerza de desviación F, es decir, la componente transversal del empuje del viento, actúa de tal manera que desvía a la tira a la posición indicada en la figura 4 (*b*). Tanto el par C como la fuerza de desviación F aumentan con el ángulo de giro hasta un valor de éste de unos 40°. El desplazamiento de la tira de la posición de equilibrio, y por lo tanto la reacción que la impulsa a volver a esta posición es mayor en la arista directora *a* que en la *b*, de modo que *a* alcanza su punto de inflexión antes que *b*. En la posición 4 (*c*), la tira es paralela de nuevo a a_o-b_o, pero las aristas *a* y *b* se mueven en direcciones opuestas, y la tira gira de tal modo que su otra cara queda expuesta al viento, como se indica en 4 (*d*). La fuerza de desviación se invierte en este caso, y por lo tanto facilita la segunda mitad de la revolución. Se aprecia con claridad que la fuerza de desviación F está prácticamente en fase con la velocidad transversal de la tira, y por lo tanto puede mantener eficazmente el movimiento vibratorio. Este movimiento está producido evidentemente por una combinación de flexión y torsión, pero debido a la elevada tensión a que está sometida la tira, la frecuencia es función, principalmente, de esta tensión, sin que la rigidez torsional influya de una manera apreciable. Sin embargo, el movimiento de giro juega un papel esencial en el mantenimiento de la vibración, tanto por originar la fuerza de desviación transversal como por hacer « revolver » a la tira en los finales de oscilación, de modo que presente su otra cara a la acción del viento.

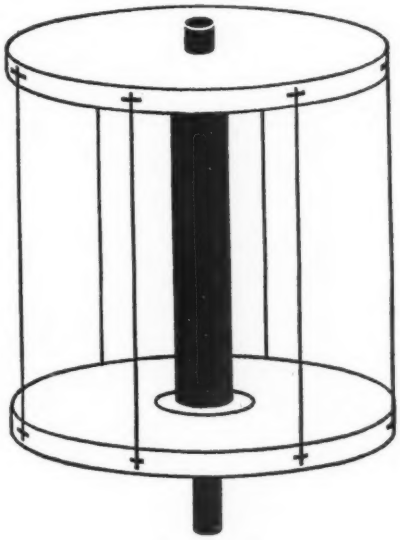


FIGURA 5

El nuevo tipo de sonidos eólicos se obtiene con gran sonoridad cuando se estira una tira de goma corriente, y se mantiene cerca de una ventana abierta. Si se utiliza el aparato giratorio, pueden emplearse tiras delgadas de goma (de la clase con que se fabrican globitos para los niños) de 3 o 4 cm de longitud y unos 3 mm de anchura, estirándolas aproximadamente seis veces su longitud.

En la figura 5 se puede apreciar un aparato giratorio de seis tiras, fijas a dos discos coáxicos de madera, separados unos 15 cm entre sí. Estas tiras pueden afinarse y producir fácilmente cualquier acorde.

Las micosis de las raíces

S. D. GARRETT

Los terrenos fértiles están llenos de seres vivos que por la complejidad de sus acciones presentan extensos problemas para los cultivadores y los hombres de ciencia. Los hongos que infectan las raíces de las plantas parecen en conjunto ser enemigos a los fines del hombre, pero en algunos casos sus acciones pueden ser beneficiosas. Es posible que se cambie el modo de pensar cuando se conozca más completamente su historia.

No hay, en el microcosmos del suelo, un grupo de seres más numeroso e importante que el de los hongos. Merced a su actividad saprofítica descomponen los materiales orgánicos del suelo, destruyen los restos vegetales, ayudando así a transformarlos en substancias nutrientes asimilables por las nuevas plantas; pero en tanto que sean organismos que pueden originar infecciones de las raíces son a menudo muy dañinos para el cultivo vegetal, aunque puedan a veces ser también beneficiosos.

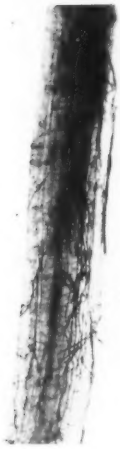
La evolución y la ecología de los hongos que infectan las raíces y su relación con la flora de los hongos del suelo, se comprende mejor comparándola con la ecología de la vegetación de la superficie del suelo. La superficie de la tierra está principalmente colonizada por plantas verdes autotróficas. Con excepción de los terrenos pobres y desfavorables para el crecimiento de las plantas, hay una gran competencia por el espacio. Sobre el suelo, esta competencia por el espacio se traduce en una lucha por el acceso a la luz; en el subsuelo, es una lucha por el anclaje de las raíces, por el agua y las substancias nutritivas del medio. Por otro lado, entre los hongos heterotróficos del suelo esta lucha no es por el espacio sino por los substratos orgánicos. La mayor parte de la masa del suelo es inorgánica, y, por lo tanto, hay una gran variedad local en el número de hongos y otros micro-organismos del subsuelo. El número de micro-organismos por ejemplo, puede aumentar unas cien veces en la inmediata vecindad de las raíces de las plantas.

Los substratos para la colonización por los hongos y otros micro-organismos del suelo provienen en gran parte de la muerte de plantas verdes, o de algunas de sus partes. Al morir una planta, sus raíces son invadidas rápidamente por varios micro-organismos, entre los cuales predominan los hongos del suelo. Los hongos que llegan a ser los colonistas predominantes son los mejor adaptados para descomponer los tejidos de aquella planta, bajo las condiciones particulares del suelo. Al cambiar el medio con el progreso de la colonización y la descomposición del substrato, otros micro-organismos se hacen predominantes, y así se desarrolla una sucesión de micro-organismos. Como la masa de substrato es limitada y, por lo tanto, agotable, el punto final de la sucesión microbiana es la nada. La sucesión de los micro-organismos del suelo que se desarrollan en un substrato orgánico es, por lo tanto, distinta de la sucesión de la vegetación de la superficie que coloniza un medio nuevo. El fin de la sucesión en la superficie tiene su punto culminante con el desarrollo de la comunidad más compleja de plantas que el medio puede soportar.

Otra analogía que podemos sacar de la ecología de la superficie es que ciertos medios abiertos no propicios para el crecimiento de plantas, tales como dunas, bancos de guijarros y rocas, están colonizados por especies de plantas sumamente especializadas. Estas plantas pueden colonizar dichos medios inhospitalarios gracias a sus características peculiares. De este modo, evitan la intensa competencia característica de medios más favorables. Este papel de « escapistas » está representado entre los hongos del suelo por los hongos que infectan las raíces. En virtud de su habilidad especial de abrir y colonizar un medio que no es accesible a los hongos saprofíticos, esto es, las raíces de las plantas vivas, han escapado la competencia por la existencia tal como la que experimentan los hongos saprofíticos.

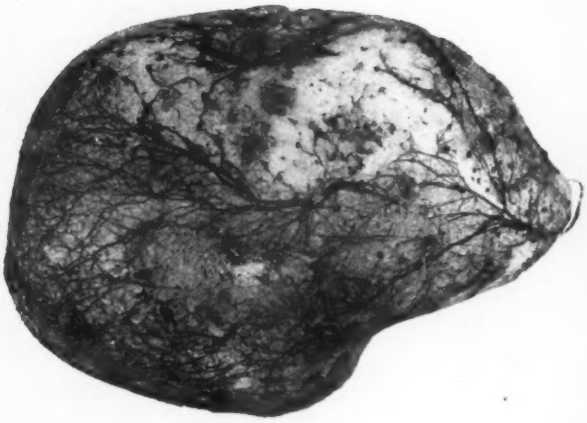
Las especializaciones tienen sus desventajas, y no es sorprendente el que los hongos altamente especializados que infectan las raíces tengan poca o ninguna resistencia para una vida saprofítica en el suelo. Su existencia saprofítica está limitada de hecho, a una vida precaria en los tejidos de las raíces que invadieron como parásitos. Esta

1



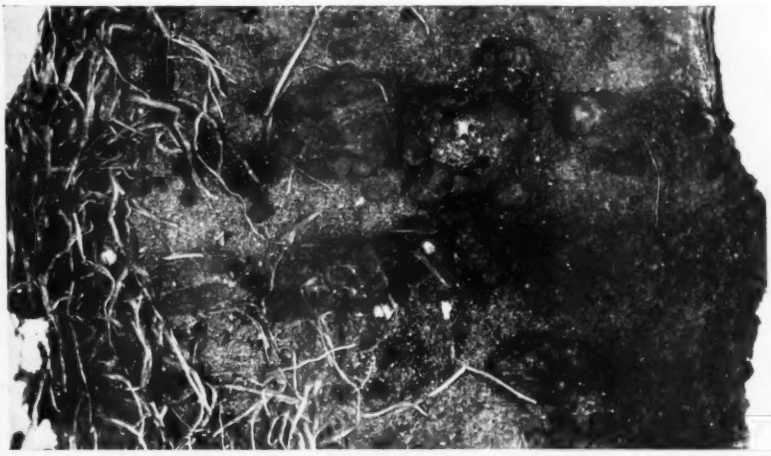
2

3



4

FIGURA 1 – *La enfermedad « take-all » en un campo de cebada de Inglaterra.*
FIGURA 2 – *Filamentos oscuros del « take-all »* (Ophiobolus graminis) *creciendo a lo largo de una raíz de trigo.*
FIGURA 3 – *Una col joven con « clubroot ».*
FIGURA 4 – *Filamentos oscuros del hongo del « clubroot » violeta* (Helicobasidium purpureum) *creciendo en un tubérculo de patata.*
FIGURA 5 – *Esclerotias oscuras del hongo del « root rot » violeta* (Helicobasidium purpureum) *en la superficie de una remolacha.*
FIGURA 6 – *Filamentos pálidos (indicados por A) del hongo de la enfermedad roja de las raíces* (Poria hypolateritia) *cubriendo las raíces de un árbol de té.*



5

6

(Fotografías reproducidas con permiso de la *Rothamsted Experimental Station.*)

desventaja está corregida hasta cierto punto, gracias a la formación de órganos especializados, tales como las esporas que sobreviven y sirven para conservar los parásitos durante los meses o años de escasez.

Si el punto final de la evolución de los hábitos de un parásito es una simbiosis, los hongos infectantes que han evolucionado más son los hongos « micorrícicos ». En muchas especies de plantas verdes, la infección de sus raíces por estos hongos es tan común y regular que algunos investigadores la creen necesaria para el buen desarrollo y crecimiento de estas plantas. En la mayoría de los árboles de los bosques, especialmente en las coníferas, las raíces están rodeadas regularmente de un manto de « micelio » de hongos, y tanto el aspecto externo como la estructura interna de las raíces infectadas está alterada a resultas de la infección micorrícica. Los primeros investigadores de este fenómeno llamaron micorricias a estas raíces infectadas, por creer que representaban una simbiosis verdadera entre los hongos y las raíces. El manto de hongos alrededor de estas micorricias ectotróficas reemplaza el sistema absorbente de los pelos de las raíces, y se ha demostrado experimentalmente que en las capas de « humus » ácido típicas de los bosques, estas micorricias son más eficaces que las raíces no infectadas. Es más, los silvicultores han encontrado con frecuencia grandes dificultades al transplantar árboles coníferos exóticos, a no ser que se inoculen los agujeros en que se plantan los árboles jóvenes con humus o tierra de un tronco viejo del mismo árbol infectado con hongos micorrícicos.

Aunque los hongos micorrícicos asociados con las raíces de los árboles de los bosques sean generalmente externos y formen micorricias ectotróficas con la planta huésped, los que están asociados con las raíces de muchas orquídeas y los de plantas de los montes son generalmente internos, y se las considera como micorricias endotróficas. Muchas especies de orquídeas producen semillas diminutas y la infección por los hongos micorrícicos parece ser esencial para la germinación y el temprano desarrollo de la semilla. Algunas orquídeas saprofíticas desprovistas de clorofila dependen de esta asociación con los hongos micorrícicos para extraer las substancias nutritivas del suelo, dependencia tan desarrollada que la orquídea puede considerarse como un parásito del hongo.

Por desgracia, para el campesino y el cultivador, las pérdidas inmediatas, causadas algunas veces por los hongos destructores de las raíces de las plantas en cultivo sobrepasan las ventajas que el silvicultor y el cultivador de orquídeas obtienen de la actividad de los hongos micorrícicos. Las medidas de control empleadas contra estos hongos productores de enfermedades de las raíces, varían menos con las cosechas y los hongos individuales que con el tipo de cultivación, es decir, en campos, plantaciones o invernáculos. Sólo hay un método de control común a las tres clases de cultivos: la cría y producción de variedades de plantas de cultivo resistentes a las enfermedades.

El control fundamental de las enfermedades de las raíces en los cultivos anuales o en los campos, es la práctica de la rotación de cultivos, cuya eficacia depende del parasitismo especial de la mayoría de estos hongos. En ausencia de una cosecha huésped susceptible, estos hongos desaparecen gradualmente del subsuelo, ya que no pueden competir en una existencia saprofítica con los habitantes regulares del suelo. Para el uso más eficaz de la rotación de cultivos contra estas enfermedades, las cosechas de plantas relacionadas botánicamente se han de separar tanto como sea posible en la rotación. La rotación de los cultivos es menos efectiva contra los hongos que infectan las raíces formadores de esporas y esclerotias resistentes al final del período de actividad parasítica. Un número pequeño de estos cuerpos resistentes puede estar adormecido en el subsuelo durante varios años de cultivo de especies no susceptibles para entrar en actividad en las raíces de la primera cosecha susceptible que se plante. Por lo tanto, rotaciones bastante largas son necesarias en las tierras infectadas por estos parásitos. Investigaciones recientes han demostrado que la desaparición de estas esporas o esclerotias resistentes se puede acelerar por medio de ciertas labores agrícolas, tales como el usar en abundancia abonos orgánicos o verdes, ciertas cosechas, y el uso de cultivadores rotativos y aparatos de arado profundo. Por medio de éstas y otras prácticas, conocidas bajo el nombre de higiene agrícola, por las que los residuos de las plantas infectadas son eliminados más aprisa del subsuelo, la efectividad de la rotación se puede aumentar sin duda alguna.

Por último, hemos de considerar las medidas paliativas que pueden aplicarse a una cosecha en crecimiento para disminuir las pérdidas debidas a focos de infección que no se han exterminado por medio de la rotación de cultivos, o por medidas generales de higiene agrícola. La medida más importante de éstas es la aplicación de abonos artificiales. Muy a menudo el tanto por ciento de

pérdidas en una cosecha puede disminuirse por medio de una nutrición adecuada de la cosecha en crecimiento. Otra medida paliativa bien conocida para el control del « clubroot » de las crucíferas es la aplicación de cal.

Los hongos que infectan las raíces tienen gran importancia en el cultivo de las plantas tropicales. Por desgracia, las plantaciones de los trópicos se hallan generalmente en lugares roturados de las selvas, y los hongos pasan de las raíces de sus huéspedes de la selva a las de la nueva plantación (*véase* la figura 6). Una plantación puede mantenerse por muchos años y en ella no se pueden producir períodos libres de huéspedes tales como los que se obtienen por medio de la rotación de cosechas en los campos. Se ha de tener gran cuidado, por lo tanto, en eliminar el material infectado del subsuelo cuando se rotura la selva para una plantación.

Esta medida que se lleva a cabo a conciencia, en otros tiempos resultaba muy cara, ya que se arrancaban las raíces por medio de extensas excavaciones. Durante estos últimos años, R.P.W. Napper del Rubber Research Institute de Malasia, ha desarrollado un método muy ingenioso para el control de las enfermedades de las raíces. Por el método de Napper, no es necesario excavar, y se rotura lo menos posible el trozo de la selva, antes de plantar las caucheras jóvenes. Más tarde, en intérvalos de 4 o 6 meses, cuadrillas de obreros entrenados especialmente para descubrir la infección de las raíces, examinan los nuevos árboles. En esta inspección se desentierra la raíz superior y las laterales del árbol joven, y cuando se encuentra el micelio del hongo, se lo sigue hasta su origen, generalmente una raíz infectada de la selva. Esta raíz infectada de la selva se arranca y se destruye, pero por lo general se descubre lo bastante temprano para poder salvar la raíz por un sencillo tratamiento muy eficaz. Se arranca de la raíz el micelio de la enfermedad, que en este estado es epifítica o superficial, y se friega la raíz con una solución de sulfato de cobre al 2%. El éxito de este método depende de la regularidad de las inspecciones y el descubrir así infecciones potenciales de las raíces antes de que el micelio haya penetrado los tejidos internos de las raíces. De este modo, los árboles jóvenes se emplean para descubrir la fuente peligrosa de la enfermedad de las raíces, y se han de extraer únicamente aquellos trozos de raíces infectadas de la selva que han encontrado las raíces de la nueva plantación, ahorrándose así mucha labor.

Podemos confiar en un gran avance en el control de las enfermedades de las raíces de las plantaciones tropicales debido a los descubrimientos recientes de R. Leach en Niasalandia, quien ha probado que la mayoría de las enfermedades de las raíces debidas a hongos se producen a partir de hongos que se desarrollan en las raíces moribundas de los troncos de los árboles de la selva después de la tala. Después de la tala, las raíces de los troncos pierden su poder para resistir la invasión de algunos hongos parásitos que proliferan en estas raíces y de ellas pasan a las de la nueva plantación. Leach ha encontrado que si los árboles de la selva se matan descortezándolos, un año o más antes de cortarlos, las raíces no son infectadas por parásitos, sino que son invadidas por hongos saprofíticos innocuos. A raíz de investigaciones hechas por Napper en Malasia, parece que si se inyectan en los árboles algunos venenos, se obtiene el mismo resultado.

El problema de las enfermedades de las raíces se puede atacar en los invernáculos, por medio de un tercer método, por la esterilización periódica del suelo por medio de vapor de agua. El objeto de este tratamiento del suelo, que se puede describir mejor como una esterilización parcial, es matar a los micro-organismos patógenos e insectos de plagas dejando a los micro-organismos benéficos sin destruir. La ventaja del tratamiento por el vapor sobre los tratamientos químicos que se han probado hasta ahora es que es letal para los hongos de las enfermedades de las raíces, nematodos, plagas de insectos y semillas de malas hierbas. El formaldehido, que en la actualidad es su mayor competidor, no es efectivo contra los nematodos, pestes de insectos y semillas de malas hierbas.

El tratamiento por vapor, además de erradicar los parásitos y plagas de las plantas, restaura las condiciones y fertilidad de la tierra, aumentando considerablemente el rendimiento de la cosecha. Dicho aumento se obtiene hasta en las tierras que tenían pocos organismos patógenos. Tenemos que agradecerles en parte a los hongos infectivos el que se haya adoptado la práctica de la esterilización de la tierra por medio del vapor en los invernáculos, práctica que ha producido resultados muy beneficiosos en la condición y fertilidad del suelo, con el consiguiente aumento en las cosechas. El papel de estos hongos en la historia de la agricultura del mundo es de la mayor importancia, por haber hecho ruinosos los monocultivos de cosechas agotadoras y erosivas del suelo tales como el trigo en Australia y el algodón en el sur de los E.E.U.U.

Una interpretación moderna de la teoría de la valencia

W. G. PALMER

La clásica teoría de la valencia, de gran aplicación en la química, lo fué de manera empírica. El conocimiento detallado de la estructura atómica colocó el problema sobre un plano completamente nuevo, y los principios de la mecánica de los cuantos da nuevos medios para explicar el cómo y el porqué de las combinaciones químicas. El Dr Palmer hace aquí una aportación muy valiosa para la comprensión de lo que es la valencia.

El problema esencial de la Química ha sido siempre poder contestar a las preguntas: (1) *¿Cómo* se combinan los átomos?, (2) *¿Por qué* se combinan los átomos? Toda combinación química entre átomos va acompañada de una liberación de energía. La existencia de los compuestos denominados endotérmicos es puramente ilusoria, puesto que son endotérmicos solamente referidos a otros compuestos de los mismos átomos más estables. Así el ozono O_3 es más estable que el sistema $O + O + O$; el oxígeno O_2 es mucho más estable que el sistema $O + O$, pero naturalmente O_3 es endotérmico referido al O_2, esto es, es menos estable. La liberación de energía sigue siendo el diagnóstico para las combinaciones químicas, pero la Química si no tiene otra ayuda, no puede esperar predecir en general si unos determinados átomos se combinarán, y podrá dar tan sólo una contestación parcial y empírica a la pregunta (2). La mecánica de los cuantos contesta a esta pregunta de una forma más que empírica, tal como pronto veremos; pero para la pregunta (1) proporciona una respuesta que hasta el presente es de difícil manipulación para casos que envuelvan moléculas que no sean de las más sencillas, a lo menos para un químico poco experto en las matemáticas de la Física moderna.

Deduciremos, primeramente, de la mecánica de los cuantos una visión general de la reacción $H + H = H_2$, teniendo especialmente en cuenta las preguntas (1) y (2) de más arriba, y entonces nos aseguraremos, partiendo de las mismas bases, que las reacciones $H_2 + H = H_3$, $He + H = HeH$, y $2He = He_2$ no pueden tener lugar generalmente, ya que implican una absorción de energía. Cuando dos átomos originalmente aislados se ponen en contacto íntimo, puede establecerse la unión química entre los mismos, si es que se llega a alcanzar una distancia internuclear suficientemente pequeña. Supongamos que los núcleos son forzados a estar todavía más próximos, hasta que finalmente se reúnen en uno sólo, o sea el núcleo del « átomo unido ». Este átomo, aunque se le supone formado por una síntesis imaginaria, es, al igual que los átomos constituyentes, un átomo real, acerca del cual la espectrografía nos proporciona información exacta sobre sus niveles de energía. La figura 1 indica los átomos originales como He, y el átomo unido como Be^8. Los niveles de energía asociados con las orbitales de los electrones durante el proceso de condensación deben suponerse que cambian según líneas como las indicadas en la figura (estas líneas aparecen rectas

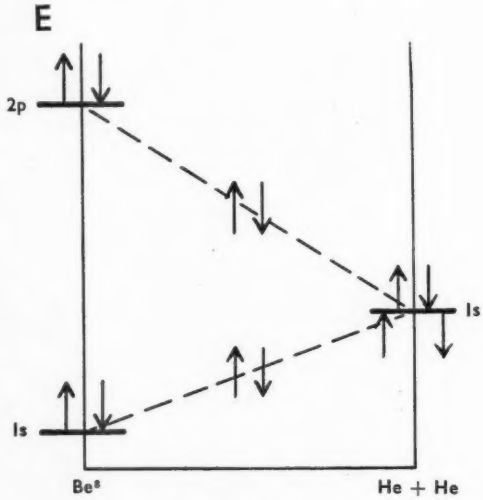


FIGURA 1

para facilitar el diagrama), puesto que el principio de exclusión elimina la existencia de más de dos electrones para el nivel inferior de cualquier átomo. El proceso completo de condensación es

un proceso de continua absorción de energía, incluso cuando se desprecia la acción repulsiva entre los núcleos, de acuerdo con la ley de Coulomb. Cuando ambos átomos originales son de hidrógeno el átomo final producto de la unión, será He^2 (figura 2), pero el diagrama conservará las características de la figura 1. Si las rotaciones

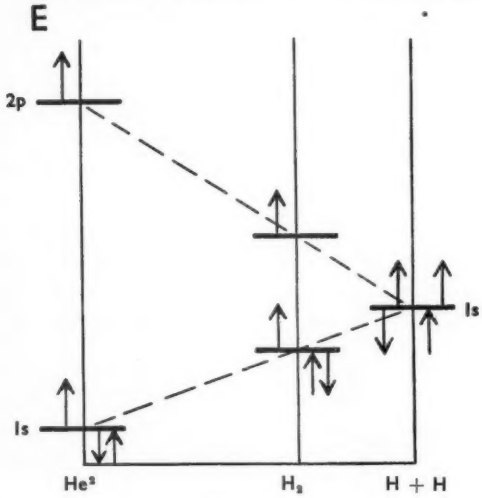


FIGURA 2

de los electrones en los átomos H son de la misma dirección, entonces cada uno debe adoptar una orbital distinta en el átomo unido y nuevamente el proceso de condensación es de energía creciente, o sea que los dos átomos H con electrones « paralelos » se repelen mútuamente a todas distancias (figura 3 (*a*)). Pero, si las rotaciones son opuestas, entonces ambos electrones pueden adop-

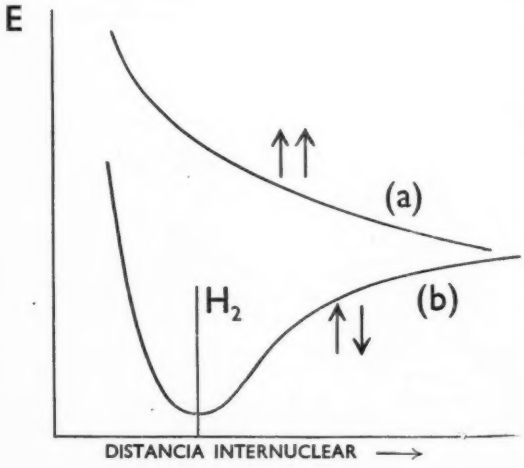


FIGURA 3

tar, y de hecho adoptan, la orbital *molecular* inferior de la figura 2, y la condensación tiene lugar con una liberación de energía. Si recordamos que este proceso llega a un equilibrio debido a la creciente repulsión nuclear, veremos que existe la posibilidad de llegar a una distancia de equilibrio internuclear para la asociación de dos

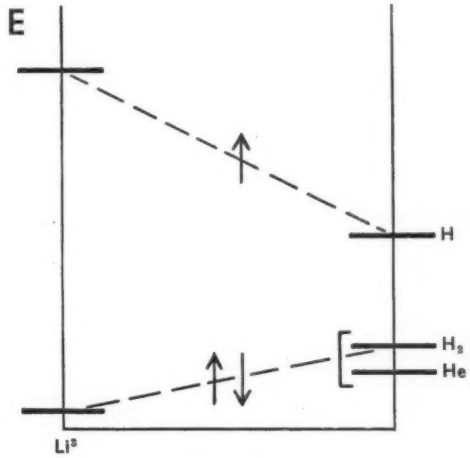


FIGURA 4

átomos de hidrógeno. Esta es la representación de la molécula H_2 (figura 3 (*b*)). La figura 4 intenta demostrar la situación correspondiente a la « condensación » de $H_2 + H$, o de $He + H$. En ambos casos sólo existe repulsión.

Así llegamos a obtener una visión de un enlace químico típico, tal como lo hallamos en H–H. Consiste en dos electrones acoplados en rotación que ocupan una misma orbital molecular. En el sistema $H + H^+$, el cual sólo posee un electrón, éste puede naturalmente entrar en la orbital « de enlace » inferior cuando el átomo y el ión se aproximan el uno al otro. Un electrón « solitario » puede, por lo tanto, ejercer un efecto de enlace en la molécula-ión H_2^+, pero el enlace será más débil que el enlace 2-electrón, según puede verse por medio del esquema siguiente:

$$\begin{array}{ccccc} H & + & H & \longrightarrow & H_2 \\ \downarrow & & \downarrow I_H & & \downarrow I_{H_2} \\ H & + & H^+ & \rightarrow & H_2^+ \end{array}$$

donde I_H y I_{H_2} representan respectivamente la energía de ionización del H, 13,5 electrón-voltios, y del H_2, 15,3 electrón-voltios. La diferencia

TABLA I

Número electrónico	Estados normales					Estados excitados					Especies atómicas
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
1	1										H
2	2										He, Li^+, Be^{++}, H^-
3	2	1									Li
4	2	2				2	1	1			Be
5	2	2	1			2	1	1	1		B, C^+
6	2	2	1	1		2	1	1	1	1	C, N^+, B^-
7	2	2	1	1	1	2	2	2	1		N, O^+, C^-
8	2	2	2	1	1	2	2	2	2		O, N^-
9	2	2	2	2	1						F, O^-
10	2	2	2	2	2						Ne, F^-, O^{--}

entre las energías puestas en libertad en ambas reacciones es naturalmente $I_{H_2} - I_H = 1{,}8$ electrón-voltios. Se sabe que la energía de la reacción $H + H = H_2$ vale 4,5 electrón-voltios (o sea 103 cal/mol), y por lo tanto la de $H + H^+ = H_2^+$ es 2,7 electrón-voltios (62 cal/mol). Por lo tanto podemos deducir que la « resistencia » del enlace de electrón único es algo superior a la mitad del de electrón doble. Vemos además que el poder de combinación del hidrógeno cesa bruscamente con la formación de un enlace simple como H–H. En este punto iniciamos la proposición de un principio de valencia: *El número posible de enlaces de un átomo está limitado al de electrones con rotación, pero sin previo encaje en los otros átomos, que dicho átomo pueda suministrar.* Para la aplicación de esta idea debemos establecer la tabla I, en la cual se muestran de manera gráfica las configuraciones electrónicas de los átomos de la Serie I (He y H) y de la Serie II (Li–Ne) del sistema periódico. Cuando los átomos están en proceso de combinación química debemos concebirlos, por así decirlo, tal como si estuvieran sumergidos en un baño de energía — la energía para la formación del compuesto — y parte de esta energía puede ser invertida para excitar a los átomos a estados superiores, si es que éstos no están demasiado separados energéticamente del estado normal. Por esta razón mostramos en la tabla no solamente la distribución de electrones sobre las orbitales disponibles en el estado normal, sino también en cualquier estado cerca del mismo. La información sobre la que se basa esta tabla I ha sido obtenida de los resultados exactos de la espectroscopía atómica. La omisión de un estado de excitación del He no quiere decir precisamente que tales estados no existan para este átomo, sino que están situados tan superiormente sobre el estado normal que en ninguna acción química de vigor conocido podrían ser puestos en acción. Así pués, vemos que podemos tomar la valencia química normal como correspondiente al número mayor de electrones no acoplados que existan ya en el estado normal o en un estado de excitación próximo. Sobre tal hipótesis se ha confeccionado la tabla II que muestra las valencias que se pueden predecir para los elementos de las Series I y II. Para el H, He, Li, N, O, F y Ne la valencia ejercida corresponde al estado normal; para el Be, B y C las valencias normales son las correspondientes a los estados de excitación. El hecho de asignar valencias definidas a los átomos neutros

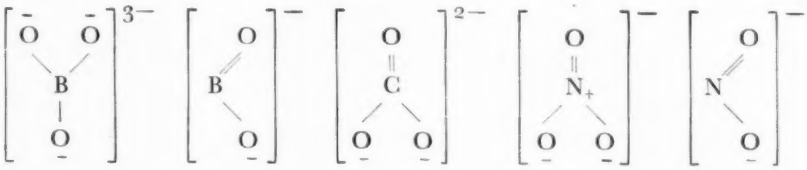
y también a los iones, puede ser algo nuevo para muchos lectores, pero nuestro principio coloca tales iones en un lugar parecido al de los átomos. Los átomos y los iones de la Serie III (Na–Cl) están incluídos en la tabla II porque los resultados espectroscópicos muestran que las configuraciones electrónicas de esta serie son semejantes a las de las series previas, con el sólo cambio del número de cuanto desde 2 a 3.

Usando el principio de la saturación de las valencias muy familiar a los químicos, podemos construir ahora diferentes moléculas, algunos ejemplos de las cuales se indican a continuación:

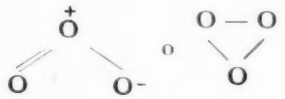
Hidruros: $(BH_4)^-$, CH_4, $(CH_3)^-$, NH_3, $(NH_4)^+$, H_2O, $(H_3O)^+$, $(OH)^-$, HF

Moléculas y grupos como N_2: $N \equiv N$, $\overset{-}{C} \equiv \overset{+}{O}$, $- C \equiv N$, $- \overset{+}{N} \equiv \overset{-}{C}$

Iones de oxácidos:



Ozono:



Anhídrido carbónico: $O = C = O$, o $\overset{+}{O} \equiv C - \overset{-}{O}$

Oxido nitroso: $N \equiv \overset{+}{N} - \overset{-}{O}$, o $\overset{-}{N} = \overset{+}{N} = O$

Oxi-sulfuro de carbono:

$S = C = O$, $\overset{+}{S} \equiv C - \overset{-}{O}$, o $\overset{-}{S} - C \equiv \overset{+}{O}$

Como puede verse, nuestro esquema para las valencias conduce a la aceptación de que a cada especie molecular puede dársele más de una solución en el diagrama de enlaces; dicho resultado no es nuevo de manera alguna en la Química. Estas soluciones alternativas son de dos clases: (1) como en el ozono, donde tienen aspecto distinto; (2) como en el CO_2, N_2O, y COS donde tienen la misma forma (lineal). En el caso (1) el diagrama correcto puede decidirse por medio de apropiados experimentos físicos, que muestran que el « ángulo de la valencia » en el ozono no es de 60° sino de cerca de 120°, el cual se adapta sólo a la fórmula primera. Los casos (2) son más difíciles debido al hecho de que los diagramas ofrecen no sólo un aspecto semejante sino que además tienen parecida energía de formación y por ende la misma estabilidad. Debemos por tanto recurrir a la mecánica de los cuantos que nos dice que el número total de las « ondas » electrónico-moleculares de las formas se combinarán en una onda simple, debido a que tienen la misma energía, y este ente *simple* representa el estado real de la molécula. Por desgracia carecemos de un sistema para representar gráficamente esta situación molecular, y lo mejor que puede hacerse es imaginar las diferentes fórmulas impresas sobrepuestas; pero para decidir la intensidad de la impresión de cada una se necesita un detallado conocimiento de la mecánica de los cuantos. Los lectores de recientes discusiones químicas recordarán aquí, sin duda, la llamada « resonancia » o « mesomerismo ». La conclusión de que si se usan diagramas de enlaces convencionales deben ser éstos considerados frecuentemente como múltiples, ha de ser llevada más adelante. Si queremos ser lógicos debemos hacer una distinción no sólo entre O y S en la fórmula COS, sino también entre los átomos O en las expresiones CO_2, $(CO_3)^=$, $(NO_3)^-$, etc. De hecho hay pues grupos de diagramas como indicamos en la tabla IV.

Si estos diagramas se imprimen sobrepuestos, cada uno debe serlo con igual intensidad, puesto que todos ellos corresponden a igual energía de formación. En el resultado así obtenido, CO_2 tiene una simetría completa respecto al plano a través del átomo de C; O_3 y $(NO_2)^-$ tienen la forma de triángulos isósceles y no de triángulos escalenos, en tanto que $(NO_3)^-$ y $(CO_3)^=$ tienen una simetría trigonal respecto del átomo de N o del de C. Por medio de un razonamiento semejante llegamos a la conclusión de que hay que admitir una simetría tetraédrica para los iones XO_4, tales como $(SiO_4)^{4-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, y $(ClO_4)^-$.

TABLA II

Valencia	0	1	2	3	4
Especies atómicas	He, Ne	H, Li	Be, O	B, N	C
Serie I y Serie II	Li^+, Be^{++}	F	N^-	C^+, C^-	N^+
	H^-, F^-	O^-		O^+	B^-
	O^{--},				
Serie III	A,	Na	Mg, S	Al, P	Si
	Na^+, Mg^{++}	Cl		S^+	P^+
		S^-			

La teoría así desarrollada establece un máximo de cuatro valencias para los elementos. Debido a la gran estabilidad que ofrecen algunas moléculas tales como PF_5, SF_6, P_4O_{10}, y SO_3, es posible que algunos químicos duden en aceptar esta limitación para el poder de combinación de los elementos. Varias soluciones han sido propuestas para incluir tales moléculas dentro de la teoría antes desarrollada, tales como uniones de un electrón o enlaces iónicos (como en los electrolitos), pero todas ellas fallan en algún punto particular. Al tratar de este problema debemos recordar las valencias asignadas desde el punto de vista simplemente químico a los elementos P, S, y Cl, tal como indica la tabla III.

TABLA III

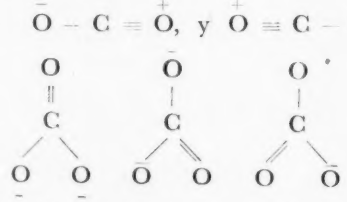
Fósforo	3 (PH_3); 5 (PF_5)
Azufre	2 (H_2S); 4 (SO_2); 6 (SO_3,SF_6)
Cloro	1 (HCl,Cl_2O); 3 (ClF_3); 5 (ClO_3^-); 7 (ClO_4^-).

La mecánica de los cuantos muestra, y las observaciones espectroscópicas lo confirman, que para los elementos desde el Na hasta el Cl, cuyos electrones exteriores o « valencias » se hallan en la « envoltura » del cuanto número 3, existen otras orbitales disponibles que no se hallan energéticamente muy por encima de las orbitales 3*s* y 3*p*. Estas se llaman orbitales *d* y existen cinco de ellas;

TABLA IV

CO_2 $O = C = O$, $\bar{O} - C = \overset{+}{O}$, y $\overset{+}{O} \equiv C - \bar{O}$

$(CO_3)^{--}$ y $(NO_3)^-$ (N *vice* C)



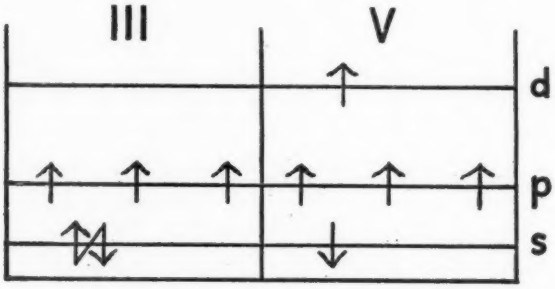
O_3 y $(NO_2)^-$ (N *vice* O) $O = \overset{+}{O} - \bar{O}$, y $\bar{O} - \overset{+}{O} = O$

cuando se traen a consideración, la tabla IV muestra que podemos explicar todas las valencias asignadas más allá de P, S, y Cl. El principio empírico de valencias « pares » y « nones », bien conocido de los químicos, queda así igualmente explicado. No obstante, la energía de « promoción » hacia las orbitales *d* es substancial y de aquí que estas valencias más altas se desarrollen sólo cuando la energía de formación sea grande, esto es, en las combinaciones con O y F. En este respecto es preciso recordar que el azufre no entra en la formación de ioduros y que el bromuro más elevado es S_2Br_2 (valencia del S igual a 2).

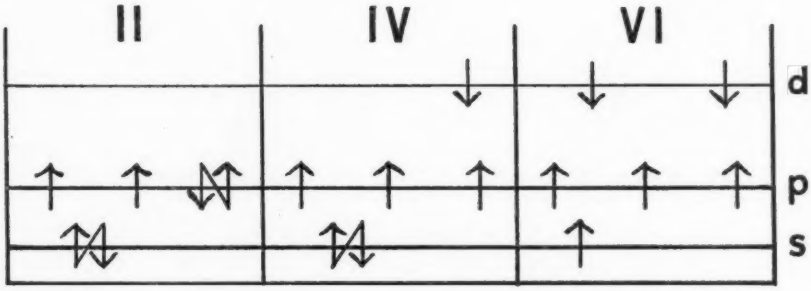
Al tratar de armonizar la química de los iones

TABLA V

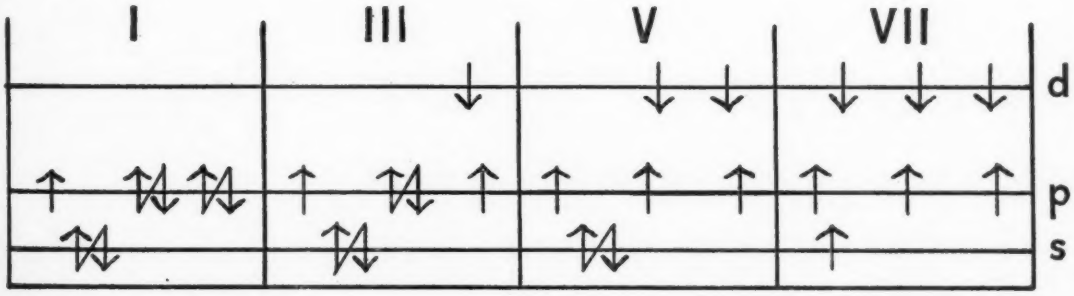
FOSFORO



AZUFRE



CLORO



atómicos con la de los átomos neutros no debemos olvidar el hecho que en la formación de los iones atómicos los electrones que se añaden o que se substraen son quitados o añadidos respectivamente a otros átomos o moléculas. Si al formar NH_4^+ desde el N elegimos hacer la transferencia del electrón sobrante al Cl, obtenemos la sal NH_4Cl, y así sucesivamente.

La disociación en las soluciones salinas

C. W. DAVIES

El problema relativo al estado de disociación de las soluciones salinas no está todavía suficientemente conocido, y en este artículo el Profesor Davies muestra que la teoría de la disociación completa carece del apoyo de los hechos experimentales. La naturaleza de la parte de la sal que permanece sin disociar ha ocasionado profundas discusiones; entretanto, existe vasto campo de aplicación para las constantes de disociación.

Las soluciones salinas entran a formar parte de muchas ramas científicas ciertamente muy distintas de la Electro-química pura. Quizá sea debido a esto que su comportamiento haya sido descrito frecuentemente por medio de frases tan breves que casi inevitablemente inducen a interpretaciones erróneas. Cuando se aceptó de manera general la teoría de Arrhenius apareció la « anomalía de los electrolitos concentrados », la cual llamó la atención sobre el hecho de que las substancias altamente disociadas no obedecen a la teoría, pero que resultó engañosa en la implicación de que el tratamiento podía aplicarse a los electrolitos débiles. Hace veintiún años los estudios de Debye-Hückel y de Onsager establecieron la nueva teoría de la atracción interiónica, y este tratado quedó pronto popularizado bajo el nombre de la « teoría de la disociación completa ». Este nombre debió de influir para retardar el desarrollo de esta materia, puesto que la idea de que todas las sales en disolución están completamente disociadas, aunque carece de la prueba objetiva de los hechos, posee en cambio una atrayente simplicidad.

El estudio de la disociación se hace de manera muy directa por medio del conocimiento de la conductividad. En las soluciones diluídas la conductividad de una sal está determinada por el número de iones libres para conducir la corriente y por su velocidad de desplazamiento. Este último factor, la movilidad del ión, depende a su vez de la concentración iónica y su variación queda definida por medio de la ecuación de Onsager. Tal como hemos indicado, las movilidades reducidas predichas por Onsager explican el cambio total en la conductividad en muchas soluciones diluídas de sal 1–1–valente, de manera que en estas soluciones la disociación en iones es completa. La ecuación teórica no puede aplicarse, sin embargo, a concentraciones mucho mayores que una milésima normal, y para concentraciones superiores hemos de recurrir a una extrapolación empírica de la ecuación en la cual la raíz cuadrada de la concentración está reemplazada por una función más compleja [1]. El empleo de esta función está ilustrado en la tabla I, la cual muestra las diferencias entre las conductividades observadas y las calculadas por medio de la extensión mencionada de la ecuación.

Puede verse que hasta una concentración decinormal (y probablemente aún más allá) muchos electrolitos (por ejemplo los cinco primeros de la tabla I) obedecen a una ecuación común, y esto se toma como criterio de una disociación

TABLA I

Concentración (g-equiv./l)	0,005	0,01	0,2	0,05	0,07	0,10
Cloruro de litio ..	± 0,00	+ 0,03	− 0,03	+ 0,08	− 0,03	− 0,03
Cloruro de sodio ..	+ 0,04	+ 0,04	+ 0,03	− 0,07	—	± 0,00
Cloruro potásico ..	+ 0,03	− 0,01	− 0,04	− 0,10	—	± 0,00
Acido clorhídrico ..	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,16	+ 0,28	+ 0,06	+ 0,07
Mandelato sódico ..	± 0,00	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,04	± 0,00	− 0,10
Nitrato potásico ..	− 0,32	− 0,63	− 1,13	− 2,34	− 3,07	− 3,79
Nitrato de plata ..	− 0,24	− 0,45	− 0,96	− 2,38	—	− 4,13

TABLA II

OXALATO DE MANGANESO EN AGUA A 18° C

$m \times 10^4$	0,975	2,345	4,420	9,390	21,46	37,55
α	0,72	0,57	0,46	0,36	0,26	0,21
$K \times 10^4$	1,5	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3

completa; otras, tales como los nitratos, muestran grandes desviaciones, con una conductividad siempre demasiado baja, y si atribuímos tal deficiencia a la existencia de una parte de la sal en un estado no conductivo, resulta una cuestión muy simple calcular la fracción que está disociada.

Las sales uni-bivalentes pueden tratarse de manera parecida, excepto que aquí tenemos un proceso en dos etapas en el cual las primeras desviaciones desde una disociación completa pueden ser atribuídas seguramente a la formación de unión intermedio, $X^{\cdot\cdot} + Y' = XY^{\cdot}$ o $X^{\cdot} + Y'' = XY'$.

Todas las sales 2–2–valentes parecen estar incompletamente disociadas, aún para las concentraciones más bajas que pueden medirse, y si aceptamos la ecuación de Onsager como base para medir los cambios de movilidad resulta fácil calcular la fracción de sal disociada. En ciertos casos favorables se puede estudiar el equilibrio de disociación aún para los casos en que ésta es muy reducida, como puede verse por los siguientes resultados para el oxalato de manganeso. m es la concentración en gramo-moléculas por litro, α el grado de disociación y K la constante de disociación.

La otra manera principal de atacar este problema ha sido por medio de los potenciales de los electrodos, puntos de congelación, y otros métodos parecidos en los cuales los equilibrios que se intentan estudiar se caracterizan por simples relaciones termodinámicas. Si una sal estuviera completamente disociada en iones y si estos iones se comportaran como soluciones ideales tales relaciones se cumplirían exactamente. Naturalmente que de hecho no se cumplen, y los resultados experimentales se armonizan con las relaciones teóricas por medio de los coeficientes de actividad que se incorporan a las ecuaciones. El coeficiente de actividad que multiplica a la concentración iónica (hipotética), ha de tomar naturalmente en

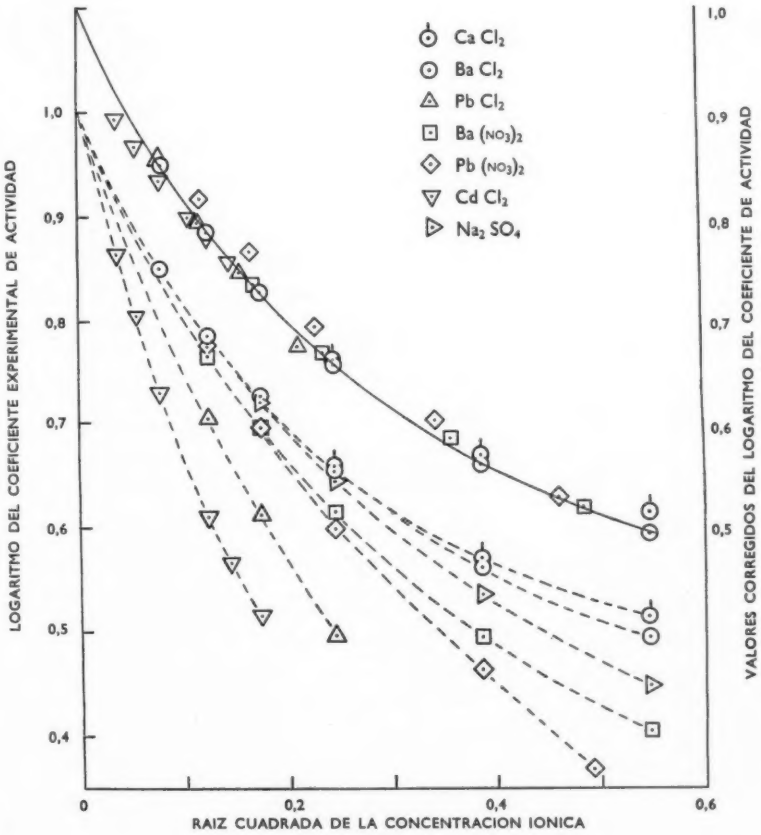


FIGURA I

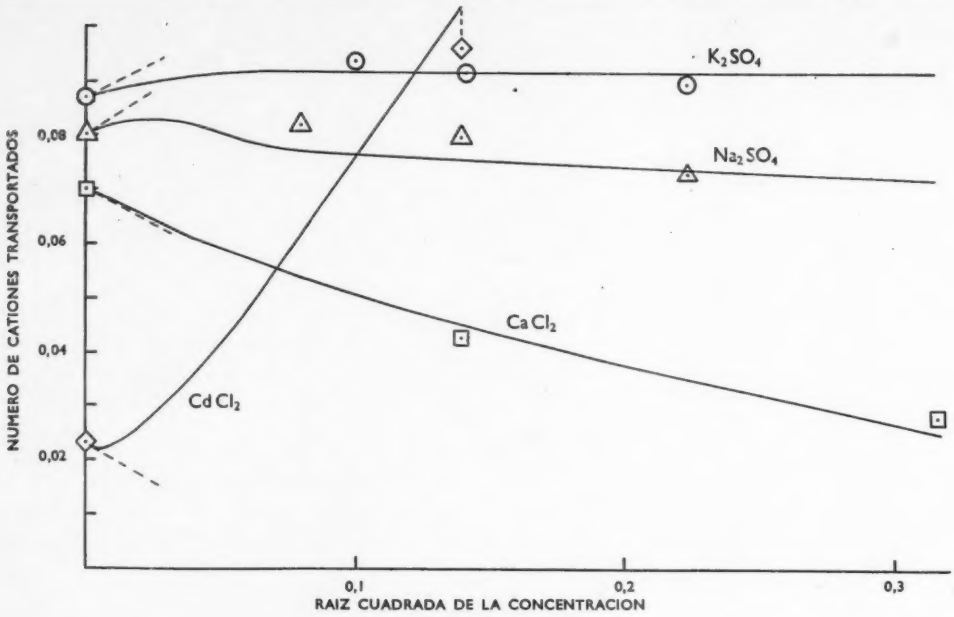


FIGURA 2

consideración *todas* las causas de desviación respecto a la línea ideal, incluso los efectos de las fuerzas interiónicas, la disociación incompleta, y otras anomalías que, incluso los no electrolitos, prueban tener. Sin embargo, hay razones para creer que sólo los dos primeros factores deben tenerse en consideración en las soluciones diluídas, ya que los otros carecen de importancia para concentraciones menores que la decinormal. De estos dos factores, el efecto de las fuerzas interiónicas está incluído en la ecuación de la actividad de Debye-Hückel, con la cual deberían de estar de acuerdo los coeficientes experimentales de la actividad, siempre que la sal estuviera completamente disociada. La figura 1 muestra algunos resultados para las sales ternarias disueltas en agua; el logaritmo del coeficiente experimental de actividad ha sido trazado (línea de puntos, escala de la izquierda) referido a la raíz cuadrada de la concentración iónica. Los cloruros de calcio y de bario cuyas conductividades muestran estar completamente disociados, proporcionan curvas muy coincidentes. Los restantes coeficientes de actividad son demasiado bajos, pero después de corregidos respecto a la disociación incompleta valiéndonos de los resultados deducidos de la conductividad, obtenemos la serie de puntos superiores (escala de la derecha) para los coeficientes de actividad [2]. La curva completa que une todos estos puntos, nos proporciona claramente

TABLA III

CONSTANTES DE DISOCIACION EN AGUA

Electrolito	*K*	*Electrolito*	*K*	*Electrolito*	*K*
$NaNO_3$ ..	3,8	$PbCl^{\cdot}$ ..	0,030	$CaOH^{\cdot}$ ..	0,031
KNO_3 ..	1,6	$PbNO_3^{\cdot}$ ..	0,065	$MgSO_4$ ..	0,0070
$AgNO_3$ ..	1,5	$CdCl^{\cdot}$ ..	0,010	$CaSO_4$ ..	0,0053
$KClO_3$ ..	1,4	$CdNO_3^{\cdot}$ ..	0,39	$ZnSO_4$ ..	0,0047
$MgNO_3^{\cdot}$ ..	*fuerte*	$NaSO_4'$ ..	0,20	$KFE(CN)_6'''$	0,006
$CaNO_3^{\cdot}$ ..	0,52	KSO_4' ..	0,15	$LaSO_4^{\cdot}$ ..	0,00028
$BaNO_3^{\cdot}$ ..	0,12	$BaOH^{\cdot}$ ..	0,23	$LaFe(CN)_6$ ..	0,00018

TABLA IV

SALES DE ANIONES ORGANICOS EN AGUA A 25° C

Anión	Magnesio	Calcio	Bario	Zinc
Glicolato	0,04	0,026	0,08	0,004
Lactato	0,04	0,034	0,10	0,005
Aminoacetato	—	0,042	—	—
β-hidroxibutirato ..	0,09	0,15	0,14	0,03
Oxalato	0,00037	0,0010	0,0047	0,000013
Malonato	0,0016	0,005	0,007	0,00021
Succinato	0,007	0,010	0,02	0,002
Fumarato	—	0,010	0,026	—
Maleato	—	0,0037	0,0055	—
Malato	0,003	0,0022	0,0064	0,0002
Tartrato	0,005	0,0016	0,0029	0,0003

otro criterio para la disociación completa que se extiende a concentraciones más elevadas que a las que se refiere la ecuación de Debye y Hückel, y si comparamos estos resultados sobre la actividad con los correspondientes a otras sales obtenemos un segundo método general para el cómputo de los grados de disociación.

Siempre que ha sido posible cotejar tanto los datos sobre la conductividad como los de la actividad para una misma sal, estos dos métodos se han mostrado en concordancia fundamental, y las constantes de disociación han sido determinadas ya por uno o por ambos métodos a la vez. También existen otros métodos de aplicación más limitada. Así se ha realizado la comprobación de los valores del *p*H para varias mezclas apropiadas; y el valor hallado para el cloruro de plomo ha sido también confirmado por las observaciones del espectro de absorción ultravioleta de sus soluciones [3].

Otro método de medida debe ser mencionado aquí, no precisamente porque esté bien adaptado a la determinación de las constantes de disociación sino porque ofrece quizá el medio de prueba más directo de lo que asumimos. Los puntos que determinan la curva de la figura 2 muestran los números correspondientes al transporte de cationes para algunas sales ternarias en agua (referidos a una escala arbitraria), y las líneas de puntos representan las variaciones de la concentración predichas por la ecuación de Onsager. El cloruro de calcio que está completamente disociado proporciona resultados de tipo normal. Los datos obtenidos para los sulfatos de sodio y de potasio muestran que los aumentos preconizados en la ecuación de Onsager deben producirse a concentraciones muy bajas, que es cuando la disociación es casi completa; pero resulta que esto pronto es compensado por un nuevo efecto: el movimiento del potasio o del sodio abandonando el cátodo como parte de un ión intermedio. Con el cloruro de cadmio, que es una sal más débil, este cambio resulta aun más acentuado, dando pruebas efectivas de la aparición de una especie iónica nueva ($CdCl^{+}$) dentro de la solución. Las curvas de la figura muestran los valores calculados partiendo de la extrapolación en la ecuación de la conductividad, así como de las constantes de disociación que se derivan de la misma. En todos los casos el acuerdo existente con los puntos experimentales es notable.

La tabla III indica las constantes de disociación para algunas de las sales inorgánicas más corrientes [1] [2] [4]. Los halógenos de los metales alcalinos y de los alcalino-térreos están completamente disociados hasta para una concentración decinormal, pero los nitratos y los sulfatos son apreciablemente más débiles. El valor promedio de $K = 0{,}005$ correspondiente a los sulfatos de metales bivalentes implica que el grado de disociación no es muy superior a un 50 por ciento en una solución decinormal, por más que no sería acertado suponer que se pudieran tomar valores menores para soluciones más concentradas, ya que las considerables fuerzas interiónicas dentro de las mismas pueden dar lugar a un incremento todavía mayor de la disociación.

Refiriéndonos ahora a las sales de los ácidos orgánicos, las sales de sodio estudiadas hasta ahora están completamente, o casi totalmente,

disociadas, pero las de los metales bivalentes muestran grandes variaciones, por más que algunas de ellas sean electrolitos muy débiles. Algunas constantes de disociación típicas aparecen en la tabla IV [5]. Las cifras de las cuatro primeras líneas son las constantes de disociación de los iones intermedios, por ejemplo: $(CH_2(OH).COOMg)^{\cdot}$. Un efecto digno de mención consiste en la debilidad de las sales de calcio de los ácidos α-hidroxi y de los α-amino; en una solución del 0,02 M de lactato de calcio, aproximadamente una mitad del radical ácido está asociado con el calcio en forma del catión univalente $Ca(Lac.)^{\cdot}$.

Desde el punto de vista teórico ha habido una gran discusión sobre la naturaleza de la parte de sal no disociada. Si las cargas de signos opuestos del anión y del catión pueden acercarse una a otra suficientemente, la energía requerida para su separación puede resultar mucho mayor que el promedio de la energía cinética que poseen tales iones, y la solución contendrá un cierto número de pares de iones no conductores. Ha sido probado que algunas de las cifras mencionadas pueden explicarse de esta manera sin tener que asumir valores muy forzados para el radio de acción efectivo de los iones. Para ciertas sales, tales como el sulfato de magnesio o el ferricianuro de lantano, esta explicación parece ser la única que está de acuerdo con la estructura electrónica estable de los iones, y tiene el apoyo que le da la tendencia general de las constantes de disociación a agruparse según los tipos de valencia de las sales consideradas y a decrecer cuando la valencia de los iones constituyentes aumenta. A esto se interponen, sin embargo, otros efectos; la debilidad de los cloruros de mercurio, cadmio y plomo, por ejemplo, no puede explicarse razonando sobre el valor del radio iónico y los cambios en el espectro de absorción de las soluciones de cloruro de plomo indican que la acción mutua entre los iones va más allá de lo que puede explicarse simplemente por medio de la ley de Coulomb. El mandelato de calcio ofrece semejantemente un ejemplo de cómo la rotación óptica del ión intermedio es muy distinta de la del ión de mandelato.

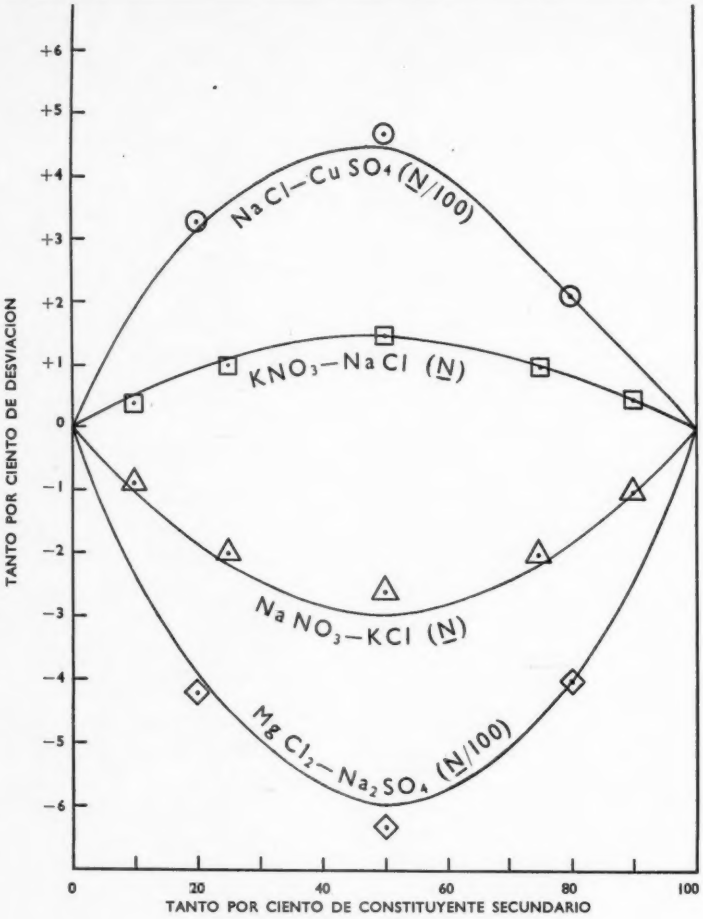


FIGURA 3

Cuando la solución de una sal se añade a la de otra sal, la mezcla es en general de una concentración iónica distinta de la de sus constituyentes, y el comportamiento termodinámico queda afectado en parte. La mobilidad de los iones es asimismo diferente, puesto que depende de las mobilidades de todos los iones presentes. En ausencia de una asociación iónica, todos estos efectos son generalmente de reducido valor; y pueden llegar a ser casi inapreciables si se escogen unas condiciones adecuadas, o pueden ser calculados con una exactitud razonable. Si, por otra parte, algún par de iones de la mezcla da origen a productos de asociación, las propiedades de la

mezcla pueden ser modificadas profundamente, y las leyes aditivas que son usadas tan frecuentemente pueden conducir a grandes discrepancias.

Esto queda bien evidenciado por medio de las conductividades de las mezclas [6]. En la mayoría de las mezclas estudiadas (a una concentración total constante) las variaciones respecto a los valores obtenidos por adición son muy pequeñas, y aún pueden ser explicadas por los cambios en la movilidad. Pero en otras, tales como las que van ilustradas en la figura 3, las desviaciones respecto a la regla general de las mezclas son considerables, a veces hasta del 10 por ciento, y referidas a la teoría de la disociación completa aparecen totalmente erráticas y difíciles de predecir. Tales resultados no ofrecen ninguna dificultad si se tiene en cuenta el hecho de la disociación incompleta: en realidad las curvas de la figura muestran las desviaciones predichas por las constantes de disociación de la tabla III.

En el campo de la cinética de las reacciones, Cobb y Anderson [7] han señalado un caso donde las discrepancias en el progreso de una reacción en una solución pueden ser atribuídas a la asociación iónica, y existe muy poca duda de que muchas de las anomalías que se hallan en los textos podrían explicarse de manera semejante.

En el uso de las soluciones tampón es donde se hallan más frecuentemente los efectos debidos a la asociación entre iones. Tales soluciones son soluciones parcialmente neutralizadas de ácidos débiles, y en su uso como medios de *p*H constante se asume que—sobre la base de la teoría de la disociación completa—el equilibrio existente en las mismas no queda alterado por la adición de pequeñas cantidades de otras sales. Lo inexacto de esta hipótesis puede patentizarse con una solución diluída y semineutra de ácido malónico coloreada con azul de bromofenol. Si añadimos a la misma una solución de una sal de zinc, el color cambia rápidamente—más rápidamente aún que lo haría si añadiéramos una cantidad equimolecular de ácido clorhídrico—y el *p*H cambia en más de una unidad. La razón de ello consiste en la formación de malonato de zinc, que no se disocia, principalmente según la ecuación: $Zn^{\cdot\cdot} + HMal' = ZnMal + H^{\cdot}$. Esto es, quizás, un caso extremo puesto que el malonato de zinc es un electrolito muy débil, pero efectos semejantes pueden esperarse siempre que una solución salina se añade a una solución tampón, o al menos cuando existen iones multivalentes.

En conclusión, la determinación colorimétrica de los valores del *p*H puede citarse como un campo de investigación donde sería muy provechoso estudiar atentamente los « efectos de las sales ». Hay cuatro causas principales según las cuales la adición de una sal puede ser causa de error. La primera es debida a la alteración de la concentración iónica y por ende la de la actividad del ión de hidrógeno; la segunda es un efecto parecido al descrito para el malonato de zinc. Estas dos causas alteran el *p*H de la solución y no son « errores salinos » propiamente. Una tercera causa es el desplazamiento en el equilibrio del indicador que es resultado del cambio en la concentración iónica y que puede ser facilmente calculado; y la cuarta es el cambio de color del indicador, resultado de su asociación con uno de los iones añadidos.

BIBLIOGRAFIA

[1] DAVIES, *Trans. Faraday Soc.*, 1927, **23**, 351; ROBINSON y DAVIES, *J.C.S.*, 1937, 574.

[2] BANKS, RIGHELLATO y DAVIES, *Trans. Faraday Soc.*, 1931, **27**, 621; DAVIES, *J.C.S.*, 1938, 2093.

[3] FROMHERZ y LIH. *Z. physikal. Chem.*, 1931, **153A**, 321.

[4] DAVIES, *J.C.S.*, 1930, 2421; *J.A.C.S.*, 1937, **59**, 1760; *J.C.S.*, 1939, 349.

[5] DAVIES, *J.C.S.*, 1938, 277; CANNAN y KIBRICK, *J.A.C.S.*, 1938, **60**, 2314; TOPP y DAVIES, *J.C.S.*, 1940, 87.

[6] DAVIES. *J.C.S.*, 1938, 448.

[7] COBB y ANDERSON. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 145.

Revista de libros

EL ANALISIS POR LA MEDIDA DE ABSORCION

Metallurgical Analysis by Means of the Spekker Photo-electric Absorptiometer, *por F. W. Haywood y A. A. R. Wood.* 128 *págs. Adam Hilger Limited, Londres.* 1944. *Precio neto* 18*s.*

Al atravesar un rayo de luz una solución coloreada, la fracción de luz absorbida está en razón directa y simple con la concentración de la sustancia coloreante y el espesor de la capa absorbente. Este es el fundamento de los métodos colorimétricos de análisis, en los que se hace una comparación con referencia a una solución-patrón. Mediante el uso de la célula fotoeléctrica se puede medir directamente la cantidad de luz transmitida, pudiéndose además, en el caso de una concentración de diversas sales coloreadas en una sola solución, utilizar diferentes filtros que, al dejar únicamente pasar cierta parte del espectro, sirven para establecer la concentración de una sal determinada. Este es el llamado método de análisis por absorción, y para ponerlo en práctica se ha construído el instrumento denominado Spekker. En una célula se pone el líquido cuya concentración se desea medir, en otra similar hay agua; por ambas se hacen pasar sendos rayos de luz del mismo orígen que, después de atravesar los líquidos, inciden sobre unas células fotoeléctricas que, al registrar la diferencia de luminosidad, dan la medida de la concentración de la sustancia. El análisis químico queda así reducido a la simple lectura en un galvanómetro, ya que la calibración del instrumento para cada elemento ha sido establecida de antemano e incluída en una tabla. Para ciertos análisis es preferible usar, en vez de la luz blanca de una lámpara de tungsteno, el espectro discontinuo de una lámpara de mercurio, ya que en este último caso se puede aislar cualquiera de sus líneas por medio de la interposición de un filtro apropiado. Este procedimiento significa un enorme ahorro de tiempo. Puede esto comprobarse con un ejemplo: una pequeña cantidad de virutas de un perforador de acero templado nos suministrará una solución en la que se puedan analizar, por medio de uso de filtros, las cantidades de manganeso, cromo, vanadio, cobre, cobalto, níquel y molibdeno, requiriéndose dos muestras más para el análisis del silicio y el titanio que necesitan solventes diferentes. Procedimientos semejantes sirven para el análisis de aleaciones noférreas que tienen como base el cobre, aluminio o manganeso.

La técnica de tan valioso método ha sido perfeccionada por el personal del Laboratorio del Almirantazgo Británico en Sheffield desde 1941, y los autores de la presente obra ofrecen una relación detallada del uso del « Spekker », y los esquemas tabulares que la acompañan hacen posible la aplicación de dicho método al análisis de cualquier aleación. C. H. DESCH

LA UTILIZACION DE LA CARBONILLA

Problems in the Utilization of Small Coals. 294 *págs. Minutas de una conferencia celebrada en la Institution of Civil Engineers, de Londres el* 10 *y* 11 *de Noviembre de* 1943, *por la British Coal Utilization Research Association, Rickett Street, Londres, S.W.*6. 1944. *Sin precio.*

Se celebró la conferencia en tres sesiones, presentándose en ella 28 Informes, de los cuales 11 estaban dedicados al estudio de la utilización de las carbonillas y escorias, 10 a los combustibles de elevado contenido inerte, y 7 a la gradación de los combustibles.

Se señala en uno de dichos Informes que se producen anualmente en la Gran Bretaña unas 25 millones de toneladas de carbonilla de un tamaño inferior a 3 mm como consecuencia y desperdicio de la extracción del carbón ordinario, indicándose al mismo tiempo diversas posibilidades de utilización de dicho material. Es también interesante señalar que la industria de la fabricación de ladrillos puede servir de salida para estos productos, ya que durante el año 1938 se consumieron casi dos millones y medio de toneladas de carbonilla para la cocción de unos siete mil millones de ladrillos.

Entre otros combustibles sobre los que se trató en la primera sesión se encuentra la antracita y el coke, de los que se producen más de dos millones de toneladas anuales en las usinas de gas y los hornos de coke.

La segunda sesión trató de temas de gran interés debido a la gran cantidad de escoria que queda disponible; y los métodos diversos, estudiados en la sesión última, para la reducción de la materia inerte contenida en el combustible y para hacer de éste material utilizable, nos dan una idea de los procedimientos más al día. El texto va enriquecido con numerosas figuras, tablas de datos y gráficos, incluyéndose también las discusiones que siguieron a la presentación de los Informes, con un índice completo de autores y materias. ARTHUR MARSDEN

LA BIBLIOGRAFIA DE LOS HIDROCARBUROS

Encyclopedia of Hidrocarbon Compounds, *por J. E. Faraday. Volumen I. Chemindex Limited, Manchester.* 1945. *Precio* £7 10*s.*

Esta enciclopedia contiene todos los métodos de preparación y las diversas propiedades de los hidrocarburos hasta el C_5, clasificados según el sistema del índice de la fórmula de Richter, y encuadernados en hojas sueltas sujetas por anillos para permitir la inclusión de nuevas entregas anuales suplementarias que mantengan su contenido al día.

La enciclopedia de Faraday (que no puede por menos de ser comparada con la obra de Beilstein, y esto desfavorablemente) no ha de tener gran éxito entre los estudiantes de Química orgánica debido a su estrecha especialización; y así como se condena, y con justicia, a la obra de Beilstein por ser anticuada, la presente enciclopedia será condenada con más justicia por incompleta hasta tanto no se incluya en ella el conjunto todo de los compuestos orgánicos. Entre los detalles dignos de atención podemos señalar: 1°, una lista de los diferentes métodos de preparación (319 en el caso del butadieno) que, a diferencia del *Darstellung* de Beilstein, no va acompañada de las recomendaciones necesarias para que el lector pueda elegir el más conveniente; 2°, se incluyen ciertas propiedades físicas, pero no las reacciones; 3°, las referencias no dan el nombre de los autores, y séra imposible, cuando no se tenga a mano la publicación original, hallar un resumen de la monografía señalada; y 4°, la pretendida inclusión de todo el material disponible y conocido hasta hoy no es cierta: por ejemplo, en el caso del isopropenilacetileno, además de los siete métodos incluídos (uno de los cuales va descrito incorrectamente), existen otros cuatro métodos que datan de 1942, o aún de fecha anterior. J. D. ROSE